

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

par

Jean LAVINA

Licencié ès Sciences Physiques (mention Physique)

Licencié ès Sciences Physiques (mention Chimie)

Ingénieur E. N. S. C. M.

1^{re} THÈSE. — ADAPTATION DE LA MÉTHODE DE MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR
DE RODEBUSH AUX TEMPÉRATURES MOYENNES

(Application à des systèmes agressifs. Exploitation thermodynamique des résultats)

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 21 décembre 1968 devant la Commission d'examen

JURY : MM. A. POTIER
G. TOURNE
M. MAURIN

Président

} Assesseurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555624_0027

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur-Ingénieur

par

Jean LAVINA

Licencié ès Sciences Physiques (mention Physique)

Licencié ès Sciences Physiques (mention Chimie)

Ingénieur E. N. S. C. M.

1^{re} THÈSE. — ADAPTATION DE LA MÉTHODE DE MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR
DE RODEBUSH AUX TEMPÉRATURES MOYENNES

(Application à des systèmes agressifs. Exploitation thermodynamique des résultats)

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 21 décembre 1968 devant la Commission d'examen

JURY : MM. A. POTIER
G. TOURNE
M. MAURIN

Président

} Assesseurs

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur en Sciences

par

Jean LAVINIA

Docteur en Sciences Physiques (Montpellier-Versailles)

Docteur en Sciences Chimiques (Montpellier-Versailles)

né le 15 Mars 1925 à ...

1. THÈSE — ADAPTATION DE LA MÉTHODE DE MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR
DE ROBERT AUX TEMPÉRATURES MOYENNES

(Application à des systèmes gazeux: Équilibre thermodynamique des réactifs)

2. THÈSE — PROPOSITIONS D'AMÉLIORATION DE LA FACULTE



Le 15 Mars 1955 devant la Commission d'examen

Président

Assesseurs

M. A. POTER

G. TOURNE

M. MAURIN

Doyen A. CASADEVALL

Délégué au Conseil de l'Université

Premier Assesseur

Ch. SAUVAGE

Délégué au Conseil de l'Université

Deuxième Assesseur

P. DUMONTET

Directeur du Collège Scientifique Universitaire

de Perpignan

J. RABINOVITCH

Directeur de l'I.P.E.S.

M. MAURIN

Chef des Services Administratifs

E. SIAU

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENISOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M. M. MOUSSERON	Chimie Organique
M. L. EMBERGER	Botanique
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie et Cristallographie
Mle O. TUZET	Zoologie
Mle G. CAUQUIL	Chimie Organique
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie Physique
Mle A.M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U. P.)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	Biologie Végétale
M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. A. CASADEVALL	Chimie Organique
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. J. ROBIN	Physique
M. A. POTIER	Laboratoire des Acides Minéraux

M. R.	LAFONT	Physique
M. R.	JACQUIER	Chimie
M. J.	FALGUEIRETTES	Minéralogie
M. J.	REGNIER	Chimie
Mme J.	CHARLES	Mathématiques
M. P.	CAILLON	Physique
M. J.	ROUZAUD	Chimie
M. Ch.	SAUVAGE	Botanique
M. H.	CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
Mme G.	VERNET	Biologie Animale
M. L.	CECCHI	Physique
M. H.	ANDRILLAT	Astronomie
M. M.	SAVELLI	Physique
M. M.	MATTAUER	Géologie
M. L.	EUZET	Zoologie (C.S.U. P.)
M. C.	DELOUPY	Physique
M. L.	GRAMBAST	Botanique

Professeurs sans chaire :

Mme M.L. de	POUCQUES	Botanique (C.S.U. P.)
M. P.	MURAOUR	Géophysique Appliquée
M. G.	TOURNE	Chimie
M. J.	REMY	Géologie
M. P.	DEMANGEON	Géologie
M. A.	BONNET	Botanique
Mme S.	ROBIN	Physique
Mme Ch.	DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U. P.)
M. E.	GROUBERT	Physique
Mme H.	GUASTALLA	Biologie Physico-chimique
M. G.	LAMATY	Chimie
M. F.	PROUST	Géologie
Mlle A.	BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U. P.)
M. A.	BASSOMPIERRE	Physique
M. R.	MARTY	Psychophysiologie

M. M.	MAURIN	Chimie
M. N.	ROBY	Mathématiques
Mme N.	PARIS	Physiologie Végétale

Professeurs Associés :

M. E.	AKUTOWICZ	Mathématiques
M. A.	MICALI	Mathématiques
M. C.	VAGO	Biologie Animale
M. K.	KOHLER	Biochimie

Maîtres de Conférences :

M. R.	GAUFRES	Chimie
M. J.J.	SOULIER	Chimie (C.S.U. P.)
M. J.	PARIS	Zoologie
M. P.	MOLINO	Mathématiques
M. G.	BOUGNOT	Physique
M. Y.	GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M. F.	BOMBRE	Physique (C.S.U. P.)
M. C.	PUISSEGUIR	Biologie Animale (C.S.U. P.)
M. P.	VIALLET	Chimie (C.S.U. P.)
M. L.	THALER	Géologie
M. J.	LEGRAND	Physiologie Animale
M. M.	ROUZEYRE	Physique
M. P.	SABATIER	Mathématiques
M. Ch.	CASTAING	Mathématiques (C.S.U. P.)

Chargés d'Enseignement :

M. M.	LEFRANC	Mathématiques
M. A.	STURER	Mathématiques
M. C.	BENZAKEN	Mathématiques
Mle Ch.	BARBANCE	Mathématiques (C.S.U. P.)

A MA FEMME

A MA FILLE

A MES PARENTS

A Monsieur le Professeur A. POTIER

Hommages respectueux et reconnaissants

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire des Acides Minéraux de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de Monsieur le Professeur A. POTIER.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur le Professeur A. POTIER de s'être intéressé à mon travail et d'avoir su me donner le goût de la Thermodynamique.

Je remercie Madame J. POTIER, Maître de Recherches, pour tous ses conseils.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur le Professeur G. TOURNE et à Monsieur le Professeur M. MAURIN, qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Ma gratitude va à A. PAVIA pour sa précieuse et amicale collaboration, ainsi que pour son esprit d'équipe.

Mes remerciements vont à la D.R.M.E. qui m'a donné les moyens de réaliser ce travail, et plus particulièrement au Colonel DUFFET qui l'a suivi.

Ma reconnaissance va à tous mes camarades du laboratoire et plus particulièrement à R. LACROIX, pour leur amical soutien.

Je n'oublierai pas ce que je dois au personnel technique et en particulier à F. VIALA, pour la dextérité avec laquelle il a exécuté mes appareillages en verre.

ADAPTATION DE LA METHODE
DE MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR DE RODEBUSH
AUX TEMPERATURES MOYENNES

*Application à des systèmes agressifs
Exploitation thermodynamique et structurale*

S O M M A I R E

INTRODUCTION GENERALE	1.
MISE AU POINT D'UN APPAREIL POUR LA MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR DE PRODUITS CORROSIFS	3.
I - INTRODUCTION -	3.
II - PRINCIPE ET THEORIE DE LA METHODE QUASI-STATIQUE -	5.
1) Principe	
2) Theorie	
III - PROBLEMES DE L'ADAPTATION DE LA METHODE QUASI-STATIQUE -	7.
IV - DESCRIPTION DE L'APPAREIL -	8.
V - ANALYSE DE LA METHODE -	11.
VI - DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE -	14.
VII - VALIDITE DE LA METHODE -	15.
VIII - CONCLUSIONS -	17.
BIBLIOGRAPHIE	18.
TENSIONS DE VAPEUR DES BINAIRES ACIDE PERCHLORIQUE-ANHYDRIDE PERCHLORIQUE ET ACIDE PERCHLORIQUE-TETRACHLORURE DE CARBONE	19.
A - TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE ACIDE PERCHLORIQUE-ANHYDRIDE PERCHLORIQUE	
I - INTRODUCTION -	19.
II - PREPARATION DES SOLUTIONS -	20.
III - INTRODUCTION DE L'ECHANTILLON -	21.

IV - TENSIONS TOTALES DES CORPS PURS ET DES SOLUTIONS -	22.
1) Diagramme des tensions totales	
2) Description détaillée	
3) Discussion et comparaison	
V - TENSIONS PARTIELLES ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES -	27.
1) Tensions partielles de vapeur	
2) Fonctions thermodynamiques	
B - TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE ACIDE PERCHLORIQUE-TETRACHLORURE DE CARBONE	
I - INTRODUCTION -	34.
II - RESULTATS ET DISCUSSIONS -	35.
C - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS ET STRUCTURE INTERMOLECULAIRE -	
I - GENERALITES -	37.
II - CONSIDERATIONS SUR LES VOLUMES ET LES ENTROPIES D'EXCES -	37.
III - TENSIONS DE VAPEUR ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES -	38.
COMPARAISON AVEC D'AUTRES SYSTEMES -	
IV - INTERPRETATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES -	39.
D - CONCLUSIONS -	43.
BIBLIOGRAPHIE	44.
TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE	
DITERTIOBUTYL BERYLLIUM-ETHER	45.
I - INTRODUCTION -	45.
II - PREPARATIONS DES SOLUTIONS - INTRODUCTION DES ECHANTILLONS -	46.
III - TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE DITERTIOBUTYL BERYLLIUM-MONOETHERATE -	47.

A - TENSIONS TOTALES DES CORPS PURS ET DES SOLUTIONS	47.
1) <i>Diagramme des tensions totales</i>	
2) <i>Description détaillée</i>	
3) <i>Discussion et comparaison</i>	
B - ACTIVITES ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES	50.
1) <i>Activités</i>	
2) <i>Fonctions thermodynamiques</i>	
IV - TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE MONOETHERATE DU DITEPTIO BUTYL BERYLLIUM-ETHER -	53.
A - TENSIONS TOTALES DES CORPS PURS ET DES SOLUTIONS	53.
1) <i>Diagramme des tensions totales</i>	
2) <i>Description</i>	
B - ACTIVITES ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES	54.
1) <i>Activités</i>	
2) <i>Fonctions thermodynamiques</i>	
V - INTERPRETATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES -	57.
VI - CONCLUSIONS -	59.
BIBLIOGRAPHIE	60.

INTRODUCTION GENERALE

Le but de ce travail était de mettre au point une méthode permettant la mesure des tensions de vapeur de liquides et de solutions agressives ; notre arrière pensée, au départ, était d'étudier le binaire perchlorate d'oxonium-anhydride perchlorique, c'est-à-dire qu'il s'agissait de mettre au point une méthode tenant compte des risques d'explosion et de décomposition de ces produits. Il fallait donc une méthode ne nécessitant que de faibles quantités de substances, peu sensible à de petites décompositions et permettant de mesurer des tensions de vapeur de 3 à 80 torr, dans un domaine de température se situant au voisinage de l'ambiance. Il s'est agi, par la suite, de généraliser le plus possible la méthode mise au point, en particulier en élargissant le domaine des pressions mesurables.

Dans la première partie, nous présentons l'étude théorique et expérimentale de la méthode choisie, ainsi que la vérification de sa validité, par la redétermination de tensions de vapeur de produits bien connus.

L'utilisation de la méthode à la détermination des équilibres liquide-vapeur des binaires perchlorate d'oxonium-anhydride perchlorique et acide perchlorique-tétrachlorure de carbone, fait l'objet de la deuxième partie.

La troisième partie est consacrée à une autre application de la méthode, à l'étude des équilibres liquide-vapeur du binaire Ditertiobutyl Peryllium-Ether.

Dans ces deux parties, on a par ailleurs exploité les mesures ainsi faites tant du point de vue thermodynamique que de celui des théories actuelles des solutions.

MISE AU POINT D'UN APPAREIL POUR LA MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR DE PRODUITS CORROSIFS

Résumé : Une méthode de mesure des tensions de vapeur de produits agressifs, qui est l'adaptation aux températures voisines de l'ambiante de la méthode quasi-statique de RODEBUSH, jusqu'ici utilisée uniquement aux hautes températures, est présentée. Cette méthode est applicable à des liquides qui se décomposent lentement avec le temps. L'appareillage est décrit, ainsi que son fonctionnement. La validité de la méthode est vérifiée en redéterminant les tensions de vapeur de corps bien connus, agressifs ou non.

I - INTRODUCTION

Les déterminations des équilibres liquide-vapeur se font dans des ébulliomètres ; ce sont des déterminations souvent très longues et nécessitant, dans la plupart des cas, une grande quantité de produit, ce qui est à éviter lorsque l'on a affaire à des produits dangereux. Aussi, très souvent, on est conduit à se rabattre sur des mesures de tensions totales auxquelles on joint des procédés thermodynamiques de calcul des pressions partielles.

Les méthodes existantes (1)(2) de mesure de tensions totales comprises entre 10^{-3} et une atmosphère, pour des substances agressives, peuvent se diviser en deux groupes, les méthodes statiques et les méthodes dynamiques.

Méthodes statiques : Une vapeur est dans une enceinte en équilibre thermodynamique avec une phase condensée, on peut les classer de la façon suivante :

a) celles où la vapeur est en contact direct avec un manomètre ou tout autre appareil de mesure de pression résistant à la corrosion,

b) celles où les mesures sont faites par équilibrage à l'aide d'une contre-pression agissant sur une membrane ou une spirale de verre,

c) celles où les mesures sont faites par équilibrage des dénivellations d'un manomètre différentiel indicateur, à liquide chimiquement inerte et où les vapeurs étudiées sont insolubles,

d) celles où les mesures sont faites d'une manière indirecte, par la détermination d'une grandeur qui lui est liée comme, par exemple, la radioactivité ou l'absorption optique.

Méthodes dynamiques : On mesure un équilibre instantané, mais le processus expérimental est dynamique. On peut les classer en :

a) méthodes du point d'ébullition où l'on peut soit fixer la pression et faire descendre la température jusqu'à l'ébullition, soit fixer la température et faire descendre la pression,

b) méthodes de transpiration où l'on transporte la vapeur sous balayage ; on la recueille et on l'analyse.

Le but de notre travail était de mettre au point une méthode convenant à des systèmes où les décompositions ne sont nullement négligeables en cours d'expériences ; ce qui éliminait les mesures purement statiques, nécessairement longues et où les produits de décomposition s'accumulent. Il fallait aussi que notre méthode ne nécessite que peu de produits, afin de s'appliquer à des substances dangereuses ; cela éliminait donc les méthodes dynamiques de transpiration qui obligent à la mise en oeuvre de quantités importantes de produit.

On a, de ce fait, pensé que la méthode de RODEBUSH (3)(4), normalement utilisée pour des études à température élevée de métaux liquides ou d'alliages métalliques fondus, qui est à la fois dynamique par sa ressemblance avec la méthode du point d'ébullition et statique, d'où son nom de quasi-statique, pouvait présenter un grand intérêt à être adaptée à des mesures effectuées aux environs de la température ambiante. En effet, de par son principe, elle permet de ne pas tenir compte des tensions de gaz de décomposition inertes, non plus que des gaz peu solubles qui imposent dans les mesures statiques des dégazages pénibles et délicats.

II - PRINCIPE ET THEORIE DE LA METHODE QUASI-STATIQUE

1) Principe -

La substance à étudier est placée dans une cellule C (Fig. 1) reliée par de longs tubes de faible diamètre A et B, respectivement à une ligne de vide et à un manomètre M. Un manomètre différentiel D est branché entre les tubes A et B.

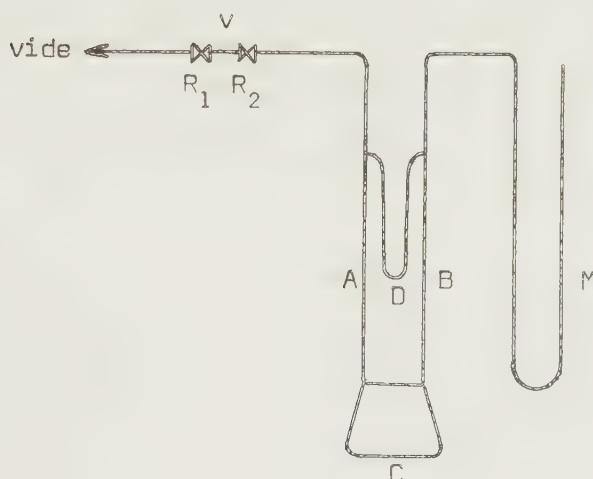


Fig. 1

Un couple de robinets R_1 et R_2 isole un petit volume v . La cellule C est placée dans un thermostat. La partie supérieure des tubes A et B est à une température inférieure à celle de C. Le système est rempli d'un gaz inerte à une pression P supérieure à la tension p du produit étudié. On diminue par incréments successifs ΔP à l'aide de R_1 et de R_2 . Tant que P est supérieur à p , le gaz inerte diffuse presque instantanément de B vers A et la différence de pression, lue au manomètre D, s'annule presque instantanément. Après plusieurs incréments ΔP , la pression P devient légèrement inférieure à p ; il y a ébullition. La vapeur ascendante empêche le passage du gaz inerte de B vers A. Ceci se traduit par une dénivellation persistante en D, qui ne diminue que lentement par diffusion du gaz

inerte dans la vapeur. Par ailleurs, cette vapeur est condensée d'une façon pratiquement totale dans les tubes A et B et leur condensat reflue dans la cellule.

On conçoit facilement qu'un mauvais dégazage du liquide étudié ne gêne pas puisque les gaz peu solubles, dissous, jouent le même rôle que le gaz inerte. C'est aussi le cas de gaz de décomposition, insolubles et non condensables, à condition que les décompositions soient suffisamment lentes.

2) Théorie -

La théorie de la méthode quasi-statique a été élaborée par RODEBUSH (3), à partir de celle de GAEDE (5). Soit P la tension partielle de la vapeur à une température donnée, soit p celle du gaz inerte. L'indice 1 se rapporte aux pressions dans la cellule C, l'indice 2 à celles dans les tubes A et B. S'il n'y a pas de gaz inerte au-dessus de la vapeur, le flot de vapeur montante est donné par

$$m = \frac{\pi r^4 (P_1 + P_2)}{16 R T L \eta} (P_1 - P_2) \quad (1)$$

r et L étant le rayon et la longueur du tube, R la constante des gaz parfaits, η le coefficient de viscosité ; m étant exprimé en molécules grammes par seconde.

Si l'on tient compte maintenant du gaz inerte, celui-ci introduit une résistance à la montée de la vapeur, équivalente à une chute de pression ΔP . (1) devient :

$$m = \frac{\pi r^4 (P_1 + P_2)}{16 R T L \eta} (P_1 - P_2 - \Delta P) \quad (2)$$

A l'équilibre, le flux de gaz inerte est nul :

$$\Delta P = \Delta p = p_2 - p_1 \quad (3)$$

et la condition générale d'équilibre s'écrit :

$$P_1 + p_1 = p_2 + \frac{16 \eta D}{p_1 r^2} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (4)$$

D étant un coefficient de diffusion.

La combinaison de (2), (3) et (4) conduit à :

$$m = \frac{\pi r^2 D}{RTL} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad (5)$$

RODEBUSH montre à l'aide de (5) que :

si $P_1 < p_2$ le flot de vapeur est faible,
 si P_1 voisin de p_2 , le flot de vapeur reste faible.

Lorsque p_2 devient légèrement plus petit que P_1 il y a montée de la vapeur dans les tubes et RODEBUSH montre, à l'aide d'une équation similaire à (2), que la diffusion du gaz inerte de A vers B est faible et donc que la dénivellation sur la manomètre différentiel persiste un certain temps.

III - PROBLEMES DE L'ADAPTATION DE LA METHODE QUASI-STATIQUE

La méthode quasi-statique n'a été utilisée jusqu'à ce jour que pour des mesures effectuées à haute température, c'est-à-dire que la cellule est à une température très supérieure à celle du reste de l'appareil. Avec un tel gradient de température, la vapeur montante ne demande qu'à se condenser et de plus, ne diffuse pratiquement pas dans le reste de l'appareil. En outre, dans la partie située au-dessus du tube B (Fig. 1), le gaz a une plus grande densité que dans C, ce qui ajoute au frein exercé par les tubes A et B, sur la circulation du gaz inerte de A vers B, puisque le gaz inerte doit augmenter de volume pour passer dans la partie chaude de l'appareil, or ce frein est nécessaire pour qu'une dénivellation puisse être décelée au manomètre différentiel.

A température ambiante, le gradient de température entre la cellule C et l'extérieur de l'appareil est faible ; de plus, dans la plupart des cas, la température de la cellule est inférieure à celle du reste de l'appareil. Nous avons donc été obligés de recréer artificiellement, les conditions des mesures faites à haute température, ceci en introduisant un anneau réfrigérant pour condenser la vapeur montante, en diminuant la section de certains tubes pour introduire une inertie suffisante dans le manomètre différentiel et pour empêcher la diffusion des gaz corrosifs vers le manomètre de mesure.

A noter que, pour limiter les risques de diffusion vers le manomètre de mesure, nous avons adopté la modification de FISHER (6) dans laquelle la branche B est fermée et seulement en relation avec D et où le manomètre M est sur la branche A.

IV - DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'appareil complet est représenté sur la figure 2. Il comprend une cellule C où est placée la substance à étudier, un manomètre différentiel D, un manomètre de mesure M. La cellule C étant placée dans une enceinte thermostagée, à la sortie de celle-ci les tubes sont refroidis à l'aide de l'anneau R. Les incréments de pression sont obtenus à l'aide des robinets R_1 , R_2 , R_3 , R_4 .

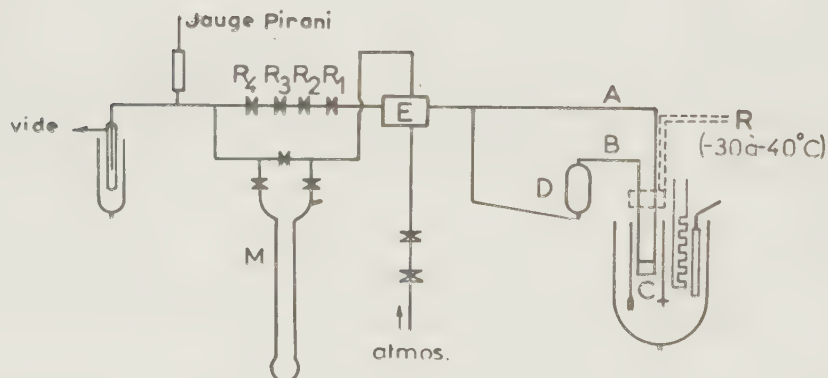


Fig. 2

Le manomètre de mesure : C'est un simple manomètre en U, rempli de mercure bidistillé. La branche de gauche du manomètre est reliée à une ligne de vide, celui-ci étant produit par une trompe à diffusion de mercure amorcée elle-même par une pompe primaire. La branche de droite est reliée à la partie E par un tube capillaire de 1 mm de diamètre intérieur et de 55 cm de long.

Le manomètre différentiel : C'est un manomètre penché, la branche de droite ayant un diamètre très supérieur à celle de gauche (Fig. 3), de telle manière que la lecture de pression se ramène à la mesure du déplacement du ménisque sur la branche penchée du manomètre différentiel, le déplacement du liquide manométrique sur la branche verticale pouvant être négligé. Le liquide manométrique doit être de faible densité, pas trop visqueux, ne doit pas avoir de tension de vapeur propre, et doit être inerte vis-à-vis des substances étudiées.

Les manomètres différentiels que nous avons construits sont environ cent fois plus sensibles qu'un manomètre normal à mercure.

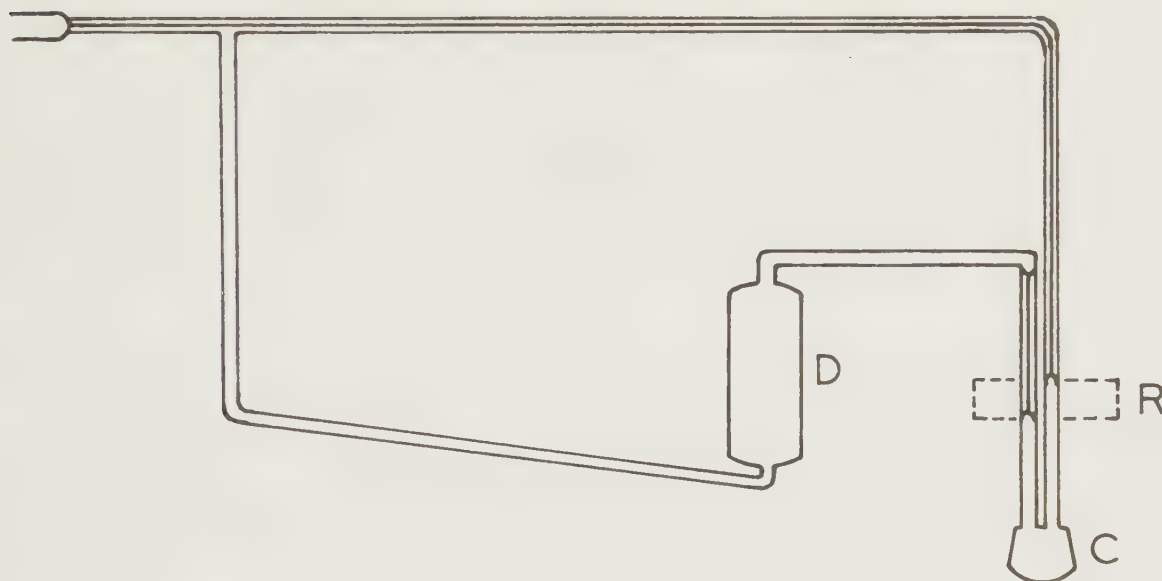


Fig. 3

La cellule : C'est un petit réservoir en verre, d'environ 2 cm de hauteur et 2 cm de diamètre, ayant une légère forme tronconique, sur lequel deux cuves de manomètre intérieur de 3 cm sont soudées. Le tube de gauche est relié par l'intermédiaire d'un tube capillaire de 1 mm de diamètre intérieur et de 5 cm de longueur, au manomètre différentiel, le tube de droite étant relié par un capillaire de 1 mm de diamètre intérieur et de 55 cm de longueur à la partie E de l'appareil (Fig. 2) qui est un simple volume. A noter que le capillaire est soudé plus bas dans le tube de gauche que dans celui de droite.

Nous avons essayé plusieurs autres formes de cellule. La figure 4 montre celles qui se sont révélées les plus efficaces :

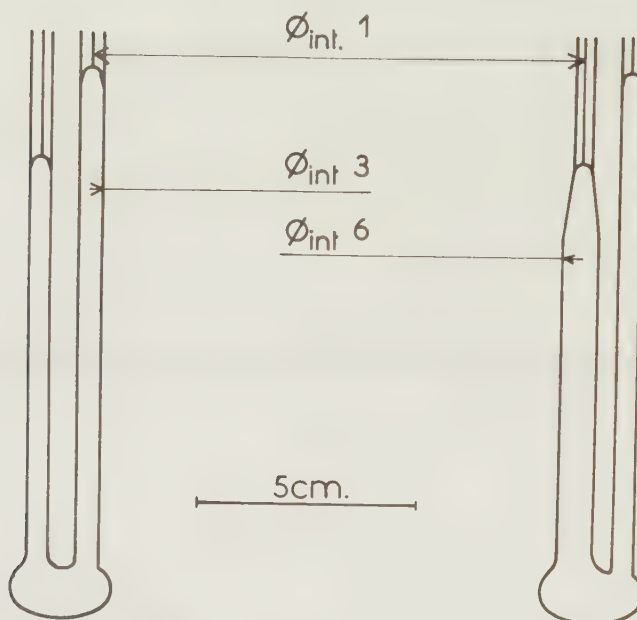


Fig. 4

Ces cellules ont un diamètre de 3 cm et une hauteur de 1,5 cm, l'augmentation de surface de l'échantillon favorisant les échanges liquide-vapeur. A noter que dans la première de ces cellules, le tube de gauche a un diamètre intérieur double de celui de droite, ce qui augmente la quantité de vapeur qui monte dans le tube de gauche au moment de l'ébullition. Cette forme de cellule s'est révélée très efficace dans le domaine des basses pressions.

Thermostatisation et anneau réfrigérant : La cellule est placée dans un grand vase dewar rempli soit de tétrachlorure de carbone, soit d'eau ; le froid est apporté par l'évaporateur d'un groupe frigorifique thermostaté TK1 RHEINISCHE qui est placé dans le bain, la régulation étant faite à l'aide d'un thermomètre à contact relié à un relais électronique du type arrêt-marche qui commande le froid. Le bain est fortement agité. Une résistance chauffante auxiliaire permet de monter au-dessus de la température ambiante.

Dans le bain, nous avons introduit un petit agitateur magnétique enrobé dans du verre, un tube d'évacuation pour les fils électriques étant soudé sur un

côté. Cet agitateur est placé de telle manière que, lorsqu'on dispose la cellule dans le bain, celle-ci, où est placé un petit barreau aimanté (10 mm de long et 1 mm de diamètre), se trouve à son contact. Ce dispositif d'agitation dans la cellule nous permet d'atteindre rapidement la température d'équilibre et nous a permis de tenter (sans succès) des mesures de tension de vapeur sous agitation de l'échantillon.

L'anneau réfrigérant est placé comme l'indiquent les figures 2 et 3, la partie inférieure de l'anneau étant au niveau du départ du tube capillaire de gauche, le tube de droite étant refroidi dans sa partie non capillaire ; on en verra la raison un peu plus loin. La circulation du froid dans l'anneau est obtenue à partir d'un ultra-cryostat, la température variant de -30°C à -80°C , suivant les substances étudiées.

V - ANALYSE DE LA METHODE

L'appareil peut être décomposé en 4 volumes, E, M, D, C (Fig. 5), E étant relié au vide par un système de 4 robinets permettant de descendre en pression à volonté. A noter que les volumes D + C et M doivent être du même ordre de grandeur.

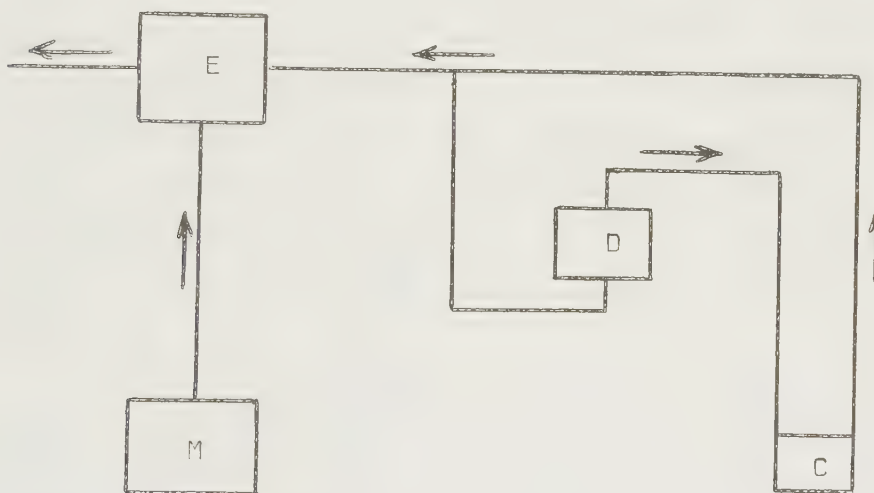


Fig. 5

Si on a au départ dans E, M, D, C la pression P et que l'on veuille descendre à la pression $P - \Delta P$, P_E descend instantanément à $P - \frac{\Delta P \cdot V}{V_E}$ pour remonter progressivement à $P - \Delta P$, V étant le volume total de l'appareil, V_E celui de la partie E. Le tube capillaire entre D et C étant beaucoup plus court qu'entre C et E, on a $P_D \approx P_C$. P_D descendra progressivement de P à $P - \Delta P$ de même pour P_M , M étant relié à E par un capillaire approximativement de même longueur que celui reliant C à E. On constate donc que P_M reste toujours supérieur à P_E lorsque l'on descend en pression, ce qui empêche pratiquement toute diffusion de la vapeur corrosive vers le manomètre M. Le manomètre D indiquant la pression $P_D - P_E$, marque une déviation puis revient à zéro.

Lorsque la pression descend en dessous de la tension de vapeur p du produit, P_D descend progressivement jusqu'à p et reste ensuite constante puisque le gaz inerte ne peut plus diffuser de D vers E ; P_C reste voisine de P_D jusqu'à la valeur p , ensuite il se produit une sous-saturation de la vapeur dans la cellule et P_C descend jusqu'à ce que les pressions en M, E et C s'égalisent. La figure 6 représente graphiquement ce que nous venons de décrire.

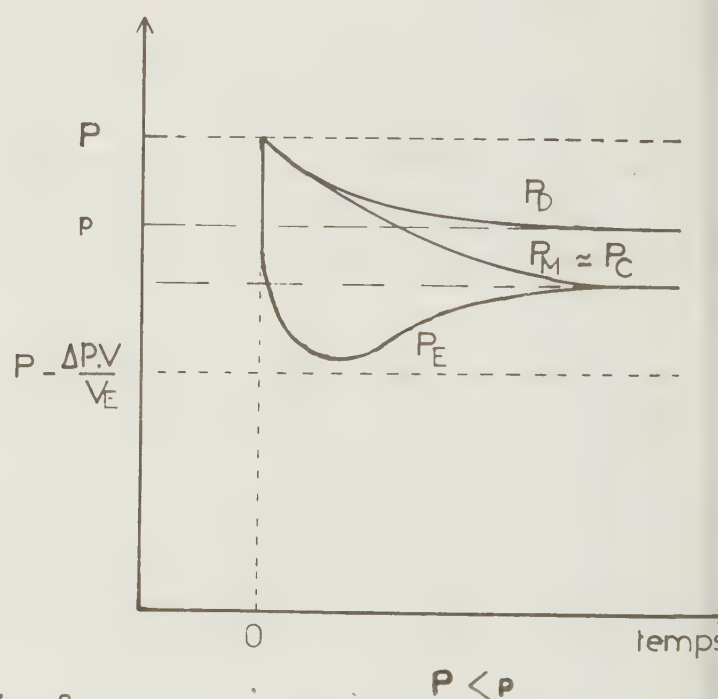
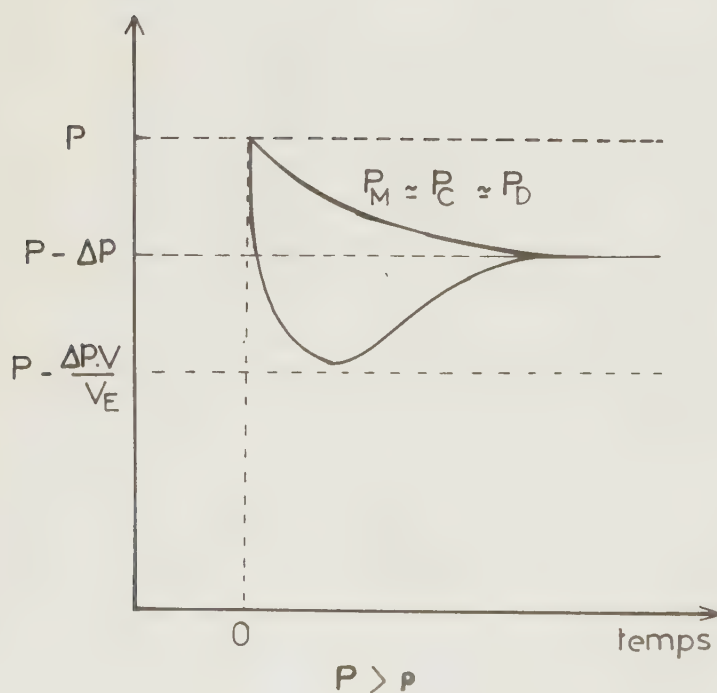


Fig. 6

Donc $P_D - P_E = \text{cte}$; P_D étant égale à P_E et P_E à P_M , on aura :

$$P = P_M + (P_D - P_E)$$

Conclusion pratique : il faut ajouter à la pression lue sur le manomètre de mesure la dénivellation lue sur le manomètre différentiel.

Le principe de la méthode quasi-statique adaptée aux basses températures restant le même que celui de la méthode quasi-statique classique à haute température, la théorie de RODEBUSH (1) reste valable. Il y a cependant un point que RODEBUSH et ceux qui ont utilisé la méthode quasi-statique passent sous silence, c'est l'existence, lorsque l'on descend progressivement en pression, d'un véritable entraînement de la vapeur qui se produit au-dessus de l'échantillon lorsque le gaz inerte circule de D vers E, entraînement qui se traduit par une petite condensation dans le tube de droite au niveau de l'anneau réfrigérant. C'est l'existence de cette petite condensation qui nous a amené à ne pas réfrigérer le tube de droite au niveau du tube capillaire pour éviter les risques d'obturation de celui-ci et qui nous a amené aussi à fixer la pression d'inerte de départ le plus près possible de la tension de vapeur de l'échantillon, afin de limiter au maximum l'entraînement de la vapeur.

Notons encore qu'il faut placer l'anneau réfrigérant au niveau du début du tube capillaire de gauche (Fig. 3), de telle manière que lorsque nous arrivons à la tension de vapeur de l'échantillon, donc que l'ébullition de celui-ci commence, il y ait une petite condensation qui se produise, une petite goutte obture alors le capillaire, ce qui aide au "blocage" du gaz inerte dans D. Cette goutte n'est pas gênante puisqu'entre deux mesures consécutives nous gelons l'échantillon à la température de l'air liquide pour récupérer les condensats et éviter ainsi tout détitrage.

L'entraînement à la vapeur, dont nous avons parlé tout à l'heure, joue aussi au niveau de l'anneau réfrigérant, ce qui fait qu'à la longue une petite quantité de vapeur corrosive diffuse dans tous l'appareil ; c'est la raison pour laquelle nous avons introduit un tube capillaire entre le manomètre et la partie E de l'appareil pour empêcher toute attaque du mercure et également pour laquelle, dans nos expériences, nous vidons entièrement l'appareil toutes les 4 mesures, en gelant l'échantillon.

VI - DESCRIPTION D'UNE EXPERIENCE

- Préparation de l'expérience :

a) L'appareil étant sous vide dynamique, on sèche toutes ses parties en les chauffant au chalumeau.

b) On introduit le liquide manométrique différentiel, préalablement dégazé et séché sous vide, par un tube soudé sur la branche gauche du manomètre différentiel ; on scelle ensuite ce tube.

c) On fait un balayage d'air ou de gaz inerte séché sur une colonne d'anhydride phosphorique, ou dans un barboteur à acide sulfurique.

d) On introduit l'échantillon à l'aide d'un appareil de transfert dépendant de la nature de cet échantillon ; celui-ci étant gelé dans de l'air liquide, on scelle le tube réunissant la cellule à l'appareil de transfert.

e) L'échantillon étant gelé, on fait le vide avec précaution dans l'appareil, le manomètre différentiel étant très sensible un vide brutal projeterait le liquide manométrique dans toutes les parties de l'appareil.

f) On introduit une pression de gaz inerte supérieure à la tension de vapeur que l'on veut mesurer, l'échantillon étant toujours gelé. La pression de gaz inerte doit être supérieure de 20 mm environ à une tension de vapeur de l'ordre de 200 mm, cette marge pouvant être réduite à 2 mm pour des tensions inférieures à 10 mm.

g) L'enceinte thermostatée étant à la température désirée, on y plonge la cellule en mettant en marche l'agitation intérieure et en plaçant l'anneau réfrigérant, ceci pour dégazer l'échantillon : cette opération est nécessaire car les gaz dégazés entraînent avec eux un peu de substance qui va se condenser au niveau de l'anneau réfrigérant ce qui risquerait de fausser la première mesure. On règle alors l'échantillon et on réajuste la pression du gaz inerte.

h) On règle la température de l'anneau réfrigérant, de telle manière qu'elle soit un tout petit peu supérieure au point de fusion du liquide étudié, ou plutôt de la vapeur du liquide étudié.

- *Expérience proprement dite :*

a) On replonge la cellule dans l'enceinte thermostatée. La cellule et les tubes la surmontant doivent être à la même température jusqu'au niveau de l'anneau réfrigérant. On met l'agitation interne de la cellule en marche, de telle manière que l'équilibre thermique soit rapidement atteint.

b) On coupe l'agitation interne et on commence à descendre en pression par incréments successifs, assez grands au début, plus petits ensuite dès que l'on s'approche de la tension de vapeur, ce qui se traduit visuellement par un ralentissement du liquide manométrique différentiel. Entre chaque incrément de pression il faut attendre environ une minute, surtout lorsque l'on est très près de la tension de vapeur, afin que l'équilibre thermique ne soit pas perturbé et de ne pas risquer ainsi un retard à l'ébullition.

c) Lorsque la dénivellation du liquide manométrique reste constante, ou pratiquement constante, on ferme immédiatement le robinet mettant en communication le manomètre de mesure et l'appareil. On note la dénivellation sur le manomètre différentiel. On sort alors la cellule de l'enceinte thermostatée et on la gèle pour récupérer tous les condensats.

d) On lit la pression sur le manomètre de mesure à l'aide d'un cathétomètre, en notant les hauteurs de ménisque du mercure et la température de la pièce pour pouvoir, par la suite, effectuer sur les pressions les corrections de ménisque et ramener les hauteurs de mercure à 0°C, la température de la pièce servant aussi à effectuer les corrections de colonne émergente sur les lectures de température.

e) On fait alors descendre la température dans l'enceinte thermostatée en vue d'une nouvelle mesure. Nous opérons en descendant en température pour éviter d'avoir à réintroduire du gaz inerte entre chaque mesure, d'où gain de temps non négligeable.

VII - VALIDITE DE LA METHODE

Pour contrôler la validité de la méthode, nous avons utilisé trois corps purs organiques : le toluène, le tétrachlorure de carbone et l'éther, dont les tensions de vapeur couvrent un domaine de 3 à 300 mm de mercure à des températures ordinaires. Nous avons également utilisé une solution diluée d'acide sulfurique.

que et une solution concentrée d'acide nitrique, cette dernière dans le but de contrôler surtout la méthode du point de vue corrosion.

*- Toluène, tétrachlorure de carbone, éther :**

Le traitement des résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés conduit à :

$$\log P = - \frac{2063,6}{T} + 8,3782 \quad \text{pour le toluène}$$

$$\log P = - \frac{1756,8}{T} + 7,9356 \quad \text{pour le tétrachlorure de carbone}$$

$$\log P = - \frac{1489,6}{T} + 7,7099 \quad \text{pour l'éther.}$$

Le tableau qui suit compare nos résultats à la littérature.

Toluène	t	P	P(1)	P(2)
	6,4	9,93	10,0	10,02
	18,4	19,98	20,0	20,02
Tétrachlorure de carbone	t	P	P(1)	P(2)
	-19,6	10,16	10,0	10,52
	4,3	40,17	40,0	41,74
Ether	t	P	P(1)	P(2)
	-11,5	100,6	100,0	100,0
	2,2	199,7	200,0	200,0

P(1) provient du Chemical Engineer's Handbook (7).

P(2) provient de Organic Solvents (8).

Nos résultats sont donc dans l'ensemble en accord avec la littérature.

*- Solution d'acide sulfurique :**

Les mesures ont été faites sur une solution à 4,76 % en poids. La courbe obtenue en portant les logarithmes des pressions en fonction de l'inverse de la température est une droite. L'interpolation de celle-ci à 25°C donne une pression de 23,37 Torr, alors que la littérature (9) donne 23,1 Torr.

* Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau I.

- Acide nitrique :

Nous avons fait des mesures sur des acides anhydres, préparés par distillation, selon la technique de POTIER (10). Du point de vue corrosion l'appareil nous a donné satisfaction. Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau I. Les tensions totales trouvées sont inférieures à celles de POTIER (13,0 Torr contre 14,15 Torr à 0°C). La pente de la droite obtenue en portant le logarithme de la pression en fonction de l'inverse de la température est en accord avec celle de POTIER.

VIII - CONCLUSIONS

La méthode que nous avons mise au point présente les avantages suivants :

- a) Elle ne nécessite que peu de produit.
- b) L'appareillage n'est pas fragile, en comparaison des membranes de verre utilisées dans la méthode statique du même nom qui est la plus usitée dans les mesures de tension de vapeur de produits corrosifs.
- c) Elle évite les longs dégazages des méthodes statiques, puisque les gaz peu solubles, dissous, jouent le même rôle que le gaz inerte.
- d) Les gaz de décomposition insolubles et non condensables jouent aussi le même rôle que le gaz inerte, à condition que les décompositions soient suffisamment lentes.
- e) C'est une méthode particulièrement intéressante pour des produits qui se décomposent lentement, car en dehors des mesures proprement dites, les échantillons restent gelés dans l'air liquide, ce qui divise par 6 ou 7 le temps de manipulation des produits des méthodes statiques.

Il serait intéressant, et la méthode gagnerait en efficacité, de modifier l'appareillage en utilisant un manomètre différentiel et un manomètre de mesure à membrane du même genre que celui utilisé par FISCHER (3) ; cela permettrait de placer le manomètre de mesure directement sur le tube B, la ligne de vide étant branchée sur le tube A (Fig. 1) et l'on n'aurait donc plus besoin de corriger les mesures de l'effet de dénivellation du manomètre différentiel. Cela permettrait de supprimer le tube capillaire joignant le manomètre de mesure au reste de l'appareil et éviterait les petites variations de volume des parties D et E (Fig. 5) provoquées par le déplacement du liquide du manomètre différentiel.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Technique of Inorganic Chemistry, Vol. VI, Interscience, New York, 1966.
- (2) G. MASCHERPA, Revue de chimie minérale, t. 3, 1966, p. 153.
- (3) RODEBUSH et DIXON, Phys. Rev., t. 26, 1925, p. 851.
- (4) FIOCK et RODEBUSH, J. Am. Chem. Soc., t. 48, 1926, p. 2522.
- (5) GAEDE, Ann. der Physik, t. 41, 1913, p. 289 ; t. 46, 1915, p. 357.
- (6) FISCHER, Rev. Scient. Inst., t. 37, 1966, p. 717.
- (7) Chemical Engineer's Handbook, Mc Graw Hill, 1950.
- (8) Technique of Organic Chemistry, Vol. VII, Organic Solvents, Interscience, New York, 1955.
- (9) ROBINSON et STOKES, "Electrolytes Solutions", Butterworths, Londres, 1955.
- (10) POTIER, Thèse, Toulouse, 1954.

TENSIONS DE VAPEUR DES BINAIRES
ACIDE PERCHLORIQUE-ANHYDRIDE PERCHLORIQUE ET
ACIDE PERCHLORIQUE-TETRACHLORURE DE CARBONE

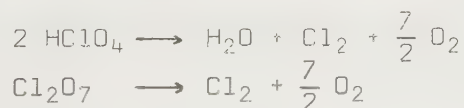
Résumé : Les mesures des tensions de vapeur des binaires HClO_4 - Cl_2O_7 et HClO_4 - CCl_4 ont été effectuées à l'aide de la méthode que nous avons décrite. Le calcul des tensions partielles dans le premier binaire a été fait par une nouvelle méthode numérique ; le calcul des différentes fonctions thermodynamiques a été réalisé à partir des tensions partielles. La structure intermoléculaire de ces deux systèmes est discutée à partir des données thermodynamiques.

A - TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE ACIDE PERCHLORIQUE-ANHYDRIDE PERCHLORIQUE :

I - INTRODUCTION

La détermination des tensions de vapeur des binaires acide perchlorique-anhydride perchlorique, fait partie d'un ensemble de travaux de recherche sur ce binaire, effectué au laboratoire. Ce travail a été mené en collaboration avec PAVIA (1).

Le binaire HClO_4 - Cl_2O_7 est dangereux à manipuler, de plus les décompositions avec le temps ne sont nullement négligeables ; les perturbations les plus graves, en ce qui concerne les mesures de tension de vapeur, sont dues à l'apparition en phase vapeur de Cl_2 et O_2 , pratiquement insolubles dans les solutions étudiées et qui apparaissent dans les réactions :



la faible quantité d'eau apparue diluant de façon négligeable la phase liquide. Ces produits gazeux de décomposition s'accumulent en cours d'expérience ce qui élimine les mesures de tension de vapeur purement statiques.

C'est d'ailleurs, comme nous l'avons dit dans la première partie, l'arrière pensée de l'étude de ce système qui nous a fait entreprendre l'étude d'une nouvelle méthode de mesure de tension de vapeur, adaptation de la méthode de RODEBUSH (2), qui s'accomode des décompositions gazeuses, à condition bien sûr qu'elles ne soient pas trop importantes.

Les seules mesures systématiques existantes sur les tensions de vapeur de HClO_4 sont celles de ROSOLOVSKI (3) ; MASCHERPA (4) dans ce laboratoire, a aussi déterminé les tensions de vapeur du binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$, et a souligné les difficultés qu'il a rencontrées à appliquer une méthode statique à la zone s'étendant du monohydrate à l'acide perchlorique anhydre. En ce qui concerne l'anhydride perchlorique, le seul travail à notre connaissance est celui de GOODEVE et DOWNEY (5), quant au binaire acide-anhydride, il n'a jusqu'à ce jour fait l'objet d'aucune étude.

II - PREPARATION DES SOLUTIONS

- Préparation des solutions $\text{HClO}_4-\text{Cl}_2\text{O}_7$:

L'acide et l'anhydride perchlorique sont préparés dans de bonnes conditions de sécurité, grâce à la méthode de MASCHERPA (6) pour l'acide et la méthode de PAVIA (7) pour l'anhydride.

Les mélanges sont faits à partir des produits purs, dans un appareil où l'anhydride est transvasé dans un tube contenant une quantité connue d'acide anhydre. Les concentrations sont déterminées à posteriori par pesée. Cet appareil de transvasement est décrit par PAVIA (1).

- Préparation des solutions au voisinage de HClO_4 :

La préparation des mélanges aqueux autour de l'acide perchlorique anhydre a déjà été décrite par MASCHERPA (4). Ils sont obtenus en recueillant, en cours de distillation, l'acide absolu dans un tube de réception à 0°C contenant une quantité d'acide perchlorique du commerce titré avec précision. Les concentrations des mélanges sont déterminées par pesée.

- Remarque :

Signalons les grandes précautions accompagnant toute manipulation de HClO_4 , Cl_2O_7 ou de leurs mélanges, du fait de leur sensibilité à l'humidité, et de leur prédisposition à la décomposition lente ou brutale.

III - INTRODUCTION DE L'ECHANTILLON

L'échantillon est introduit dans la cellule C à l'aide de l'appareil de transfert (fig. 1). Le remplissage de la cellule se fait en créant une légère dépression dans l'appareil de mesure de tension de vapeur et en gelant la cellule C dans de l'air liquide. Dès que le remplissage est terminé, on scelle en A. Cette opération présente un certain danger.

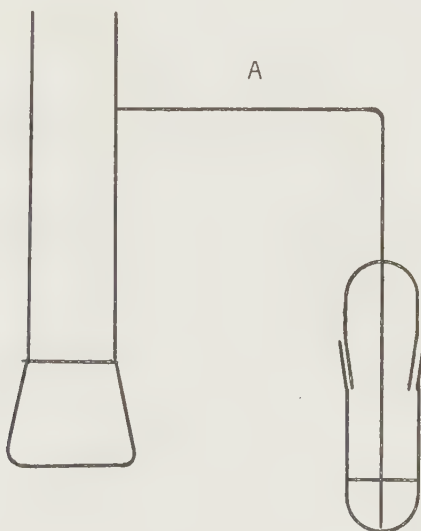


Fig. 1

IV - TENSIONS TOTALES DES CORPS PURS ET DES SOLUTIONS

1) - Diagramme des tensions totales :

Les résultats des différentes expériences sont donnés dans le tableau II. Le réseau expérimental des droites $\log P = A - B/T$ est représenté sur la figure 2. Les concentrations y sont exprimées en pourcentages molaires de Cl_2O_7 dans le binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}_7$. On y note la cohérence des mesures. Dans le tableau suivant sont rassemblés les coefficients A et B des droites expérimentales tels qu'ils ont été obtenus par la méthode des moindres carrés.

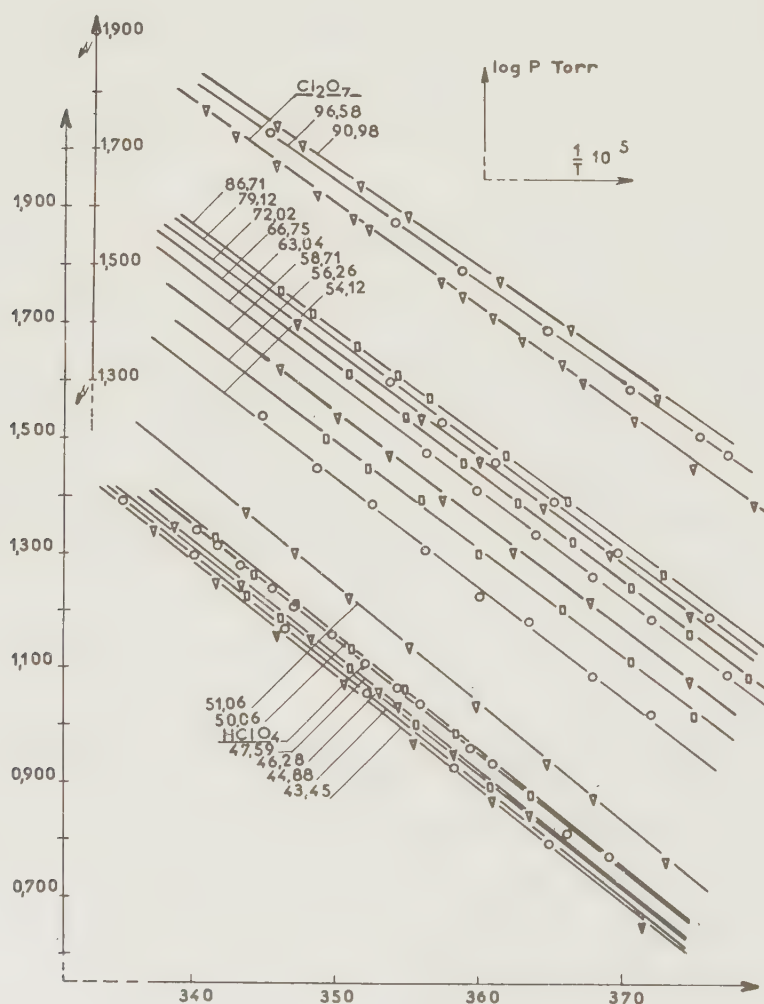


Fig. 2

%	50	50,06	51,06	54,12	56,26	58,71	63,04	66,75
A	8,1747	8,151	8,375	8,064	8,002	8,090	8,124	8,182
B	2006,8	1998	2038	1896	1860	1871	1865	1873

%	72,02*	76,22	79,12*	82,96	86,71	90,98	96,58	100,00
A	8,113	8,184	8,159	8,091	8,080	8,029	7,936	7,7955
B	1847	1862	1854	1834	1829	1815	1794	1769,7

* Valeurs déterminées graphiquement.

C'est à partir de ces résultats qu'ont été faits tous les calculs qui suivent.

Par des coupes à température constante, on déduit des mesures précédentes, les diagrammes isothermes de tensions totales représentés sur la figure 3.

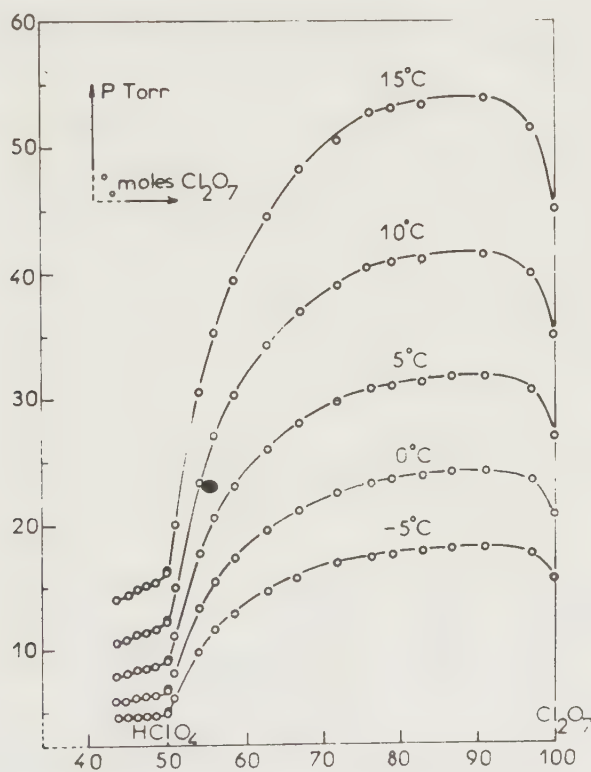


Fig. 3

2) - Description détaillée :

- Tensions de vapeur de l'acide perchlorique :

Les mesures en ont été très délicates du fait de la très grande hygroscopicité de l'acide anhydre. Six séries de mesures sur échantillons différents ont été faites, mais seules les deux dernières expériences ont été conservées. En effet, au fur et à mesure de ces expériences, on a amélioré les conditions de manipulation en réduisant au minimum les risques d'hydratation, et en recueillant l'acide dans une colonne rendue parfaitement anhydre par deux distillations préalables. Le traitement des résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés conduit à l'équation :

$$\log P_{\text{Torr}}(\text{HClO}_4) = 8,175 - \frac{2007}{T}$$

L'erreur moyenne sur les pressions est de $\pm 0,12$ Torr. On déduit de ceci une enthalpie molaire de vaporisation :

$$\Delta h_v = 9180 \pm 140 \text{ cal mole}^{-1}$$

valable entre 0 et 25°C et un point d'ébullition extrapolé :

$$t_e 760 \text{ Torr} = 106^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$$

ce qui conduit à une constante de Trouton égale à 24,2 a priori trop forte puisqu'elle ne tient pas compte de la diminution de Δh_v à température croissante.

- Tensions de vapeur de l'anhydride perchlorique :

L'anhydride étant beaucoup moins hygroscopique que l'acide, les mesures se sont révélées moins délicates. Trois séries de mesures ont été faites sur des échantillons différents. Le traitement des résultats expérimentaux conduit à :

$$\log P_{\text{Torr}}(\text{Cl}_2\text{O}_7) = 7,796 - \frac{1770}{T}$$

L'erreur moyenne sur les pressions est de $\pm 0,2$ Torr.

Ceci conduit à :

$$\Delta h_V = 8100 \pm 100 \text{ cal/mole}$$

valable entre 0 et 15°C, et à un point d'ébullition extrapolé :

$$t_{e \text{ 760 Torr}} = 87^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$$

La constante de Trouton est égale à 22,4.

- Région de l'acide perchlorique :

La figure 3 reproduit en particulier le domaine des concentrations compris entre 43 et 60 % en moles de Cl_2O_7 dans le binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}_7$. Au niveau de HClO_4 , il y a un brusque changement de pente lorsqu'on passe du domaine $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ au domaine $\text{HClO}_4-\text{Cl}_2\text{O}_7$ et ceci de façon telle qu'il est difficile de choisir, pour la composition HClO_4 , entre une courbure très faible ou une brisure. En tout cas, il y a pratiquement discontinuité entre les deux domaines.

- Binaire $\text{HClO}_4-\text{Cl}_2\text{O}_7$, Azéotropie :

Au delà de HClO_4 , les pressions totales croissent d'abord très rapidement puis beaucoup plus lentement (entre 60 et 90 % en moles de Cl_2O_7), et après être passées par un maximum, décroissent jusqu'à l'anhydride perchlorique. Il y a donc azéotropie positive, le maximum azéotropique est très aplati, et les concentrations azéotropiques sont difficiles à définir, mais on peut les situer entre 80 et 90 % en moles de Cl_2O_7 entre - 5 et + 15°C avec une tendance à un déplacement vers les faibles concentrations à température croissante. Sans grande erreur, la loi des tensions azéotropiques est :

$$\log P_{\text{Torr}}(\text{azéo}) = 8,104 - \frac{1836}{T}$$

3) - Discussion et comparaisons :

Acide perchlorique : Les résultats obtenus ici diffèrent largement de ceux de MASCHERPA (4), les raisons en ont déjà été données. Ils diffèrent beaucoup moins de ROSLOVSKI (3) comme le montre la figure 4. Dans le domaine de température

(+ 5 à + 15°C) les pressions que donne ce dernier sont en accord avec les nôtres dans la limite de précision qu'il accorde à ses mesures ($\pm 0,4$ Torr). Dans le domaine + 15 à + 25°C, les résultats sont un peu plus élevés que les nôtres. Cela tient sûrement à sa méthode (méthode statique de la membrane de quartz) dans laquelle une très légère décomposition de l'acide anhydre, en particulier lorsqu'on augmente la température, suffit à fausser les mesures.

Nos mesures sont en accord avec celles de VAN WYCK (8) (18 Torr à 16°C), en accord un peu plus lointain avec celles de LILICH (9) (32,27 Torr à 25°C), en désaccord avec celles de VORLANDER et SCHILLING (10) (56 Torr à 39°C) et HANTZSH (11) (760 Torr à 130°C), auteurs qui ont fait des mesures non systématiques sur l'acide perchlorique absolu.

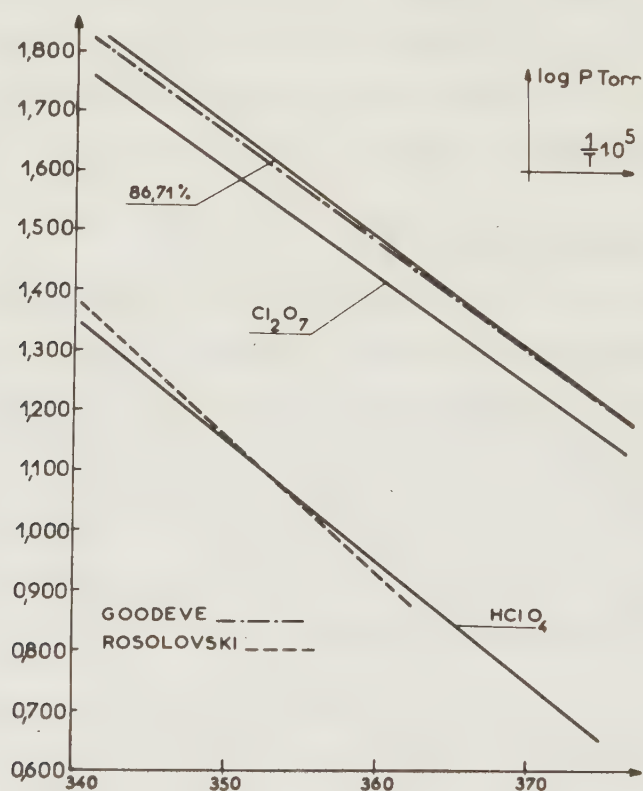


Fig. 4

Anhydride perchlorique : Les résultats de ce travail sont différents de ceux de GOODEVE et POWNEY (5) comme le montre la figure 4. Cette différence est due, comme on le souligne plus loin, à la préparation de l'anhydride perchlorique et aussi à la méthode utilisée par ces auteurs (mesures statiques avec la vapeur

d'anhydride en contact direct avec le mercure du manomètre de mesure).

L'existence de l'azéotrope, si elle implique des conséquences théoriques complexes et importantes, entraîne aussi une conclusion pratique :

Toute préparation de Cl_2O_7 aboutissant à une rectification, conduit à un distillat voisin de l'azéotrope ; GOODEVE et POWNEY n'ont donc pas préparé Cl_2O_7 mais un produit compris entre Cl_2O_7 et l'azéotrope, ce qui explique les divergences déjà signalées.

Enfin, on doit noter dès maintenant la ressemblance entre ce diagramme des tensions totales et celui du système éthanol-chloroforme (18).

V - TENSIONS PARTIELLES ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

1) - Tensions partielles de vapeur :

L'analyse précédente des courbes de tensions totales a permis de montrer que HClO_4 existe réellement. Il est donc possible de déduire des mesures expérimentales, les tensions partielles P_{HClO_4} et $P_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$ dans le binaire $\text{HClO}_4 - \text{Cl}_2\text{O}_7$. Elles sont calculées à partir des pressions totales isothermes par intégration de l'équation différentielle :

$$\frac{dp}{dP} = \frac{1}{1 - \frac{P-p}{P} \cdot \frac{x}{1-x}}$$

obtenue par l'élimination de p_2 entre l'équation classique de DUHEM-MARGULES.

$$x_1 \frac{d \ln p_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln p_2}{dx_2} = 0$$

et l'équation de DALTON :

$$p_1 + p_2 = P$$

$x_1 = x$ est le titre molaire du constituant 1 dans la phase liquide,

$p_1 = p$ sa tension partielle en phase vapeur,

P la tension totale du système à la température considérée.

On a utilisé une méthode d'intégration numérique originale qui est le sujet de ma seconde thèse ; cette méthode est inspirée de la méthode d'intégration graphique de POTIER (12) et en constitue une transposition analytique totale.

Cette méthode, comme celle de POTIER, est générale et son intérêt vient de ce qu'elle est programmable sur calculateur électronique.

Dans ma seconde thèse, je démontre que ce qui limite le calcul des pressions partielles est, en définitive, la précision des résultats expérimentaux.

Dans le cas du binaire acide perchlorique-anhydride perchlorique, on est gêné par l'aplatissement des courbes isothermes de tension totale, dans la région azéotropique ; la position de l'azéotrope lui-même n'étant connue qu'approximativement. Pour déterminer avec le plus de précision possible les pressions partielles des constituants dans la région azéotropique, j'ai utilisé le fait qu'à la composition de l'azéotrope, le liquide et la vapeur ont même composition, c'est à dire que les pressions partielles sont proportionnelles aux titres des constituants (si l'on considère la vapeur comme un mélange de gaz parfaits), de plus j'ai vérifié la validité thermodynamique des courbes de pressions partielles obtenues par le test des aires de REDLICH (13), test qui s'est révélé positif.

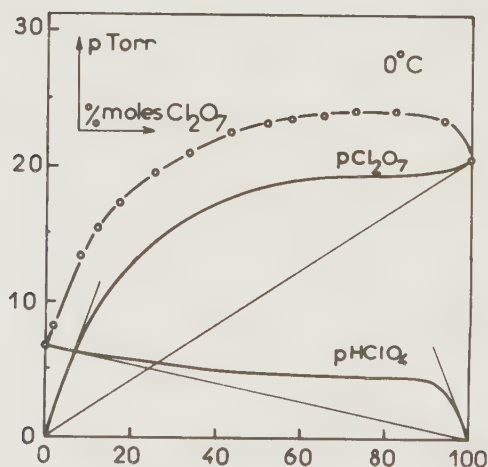


Fig. 5

Ces pressions partielles sont calculées à 0°C et 15°C, elles sont présentées sur les tableaux III et IV. Les concentrations y sont indiquées en pourcentages molaires de Cl_2O_7 dans le binaire $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$. Les pressions partielles sont en Torr. La figure 5 reproduit le binaire à 0°C. Les courbes obtenues s'écartent très nettement des droites idéales correspondantes. Elles montrent qu'il y a loi de HENRY et de RAOULT au moins du côté acide perchlorique et peut être aussi du côté anhydride. Cette remarque revêt une grande importance pour la suite de ce travail.

2) - Fonctions thermodynamiques :

Les résultats obtenus sont utilisables pour le calcul des principales fonctions thermodynamiques.

J'étudie ici les fonctions molaires (spécifiques). Les formules se rapportent toutes à des mélanges binaires.

Le potentiel chimique du constituant i est :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T}$$

L'enthalpie libre molaire g est définie par :

$$g = \frac{G}{n} = \mu_1 \times_1 + \mu_2 \times_2 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P,T} \times_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{P,T} \times_2$$

n représentant le nombre total de moles.

Pour définir l'écart à l'additivité, on se sert de la notion d'activité a_i du constituant i d'un mélange et définie par la relation :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique du constituant pur, dans les mêmes conditions de température et de pression.

$$\mu_i^M = RT \ln a_i$$

est le potentiel de mélange du constituant i.

$$g^M = g - g^0 = \mu_1^M \times_1 + \mu_2^M \times_2$$

est l'enthalpie libre de mélange, différence entre l'enthalpie libre g et la somme des enthalpies des fractions molaires des constituants non mélangés.

Pour définir l'écart à l'idéalité, on se sert du coefficient d'activité. Celui-ci est défini par la relation :

$$\mu_i^M - \left(\mu_i^M \right)_{\text{idéal}} = RT \ln a_i - RT \ln x_i$$

ou encore

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$$

$$\mu_i^E = \mu_i^M - \left(\mu_i^M \right)_{\text{idéal}}$$

est le potentiel chimique d'excès du constituant i :

$$g^E = \mu_1^E x_1 + \mu_2^E x_2$$

Dans le cas de ce travail, les vapeurs sont assimilées à des gaz parfaits, hypothèse que l'on peut considérer comme justifiée, puisque les tensions totales mesurées ne dépassent pas 60 Torr.

Cette hypothèse permet de simplifier le calcul de l'activité et du coefficient d'activité, donnés dans ce cas par les relations classiques :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad \gamma_i = \frac{p_i}{p_i^0 x_i} = \frac{a_i}{x_i}$$

p_i^0 étant la tension de vapeur du constituant pur.

Les relations de définition des enthalpies et entropies de mélange et des entropies d'excès se trouvent dans le tableau ci-dessous. Il n'y a pas à définir d'enthalpie d'excès puisque les enthalpies de mélange des systèmes idéaux sont nulles.

Fonction	Globale de mélange	partielle de mélange	Globale d'excès	Partielle d'excès
Entropie	$s^M = - \frac{\partial g^M}{\partial T}$	$s_i^M = - \frac{\partial \mu_i^M}{\partial T}$	$s^E = - \frac{\partial g^E}{\partial T}$	$s_i^E = - \frac{\partial \mu_i^E}{\partial T}$
Enthalpie	$h^M = g^M + Ts^M$	$h_i^M = \mu_i^M + Ts_i^M$	$h^E = h^M$	

Tous les calculs des fonctions thermodynamiques ont été programmés et effectués sur machine I.B.M. 360.

- Activités, potentiels chimiques, enthalpie libre :

Les activités et les coefficients d'activité à 0°C et 15°C sont donnés dans les tableaux III et IV.

La courbe d'activité à 0°C est représentée sur la figure 11, elle présente de très grands écarts à l'idéalité et conduit aux mêmes conclusions que celles obtenues sur les pressions partielles.

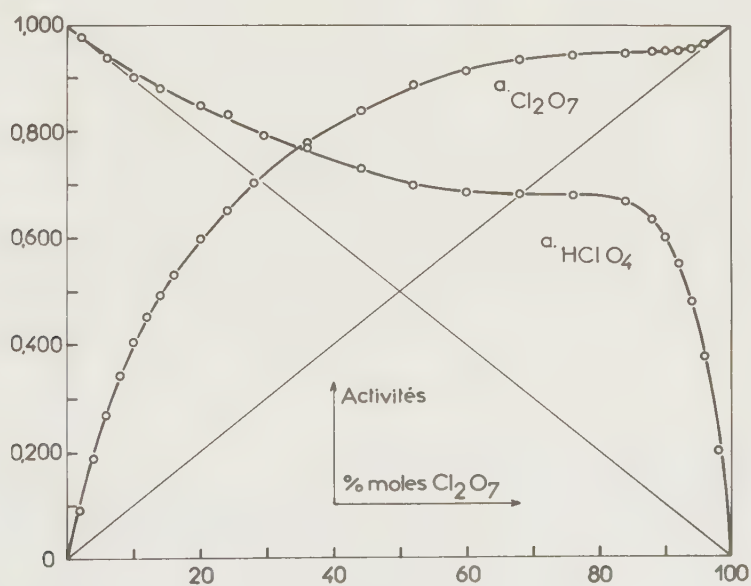


Fig. 6

Les potentiels chimiques de mélange et l'enthalpie libre de mélange (fig. 7) sont négatifs. La courbe d'enthalpie libre de mélange à 0°C atteint - 135 cal.mole⁻¹ et présente un certain aplatissement ; on serait donc relativement peu éloigné des conditions d'émixtion. Ceci d'ailleurs était déjà concevable à l'examen des courbes de tensions partielles et en particulier de p_{HClO_4} pratiquement horizontale sur un large domaine de concentration.

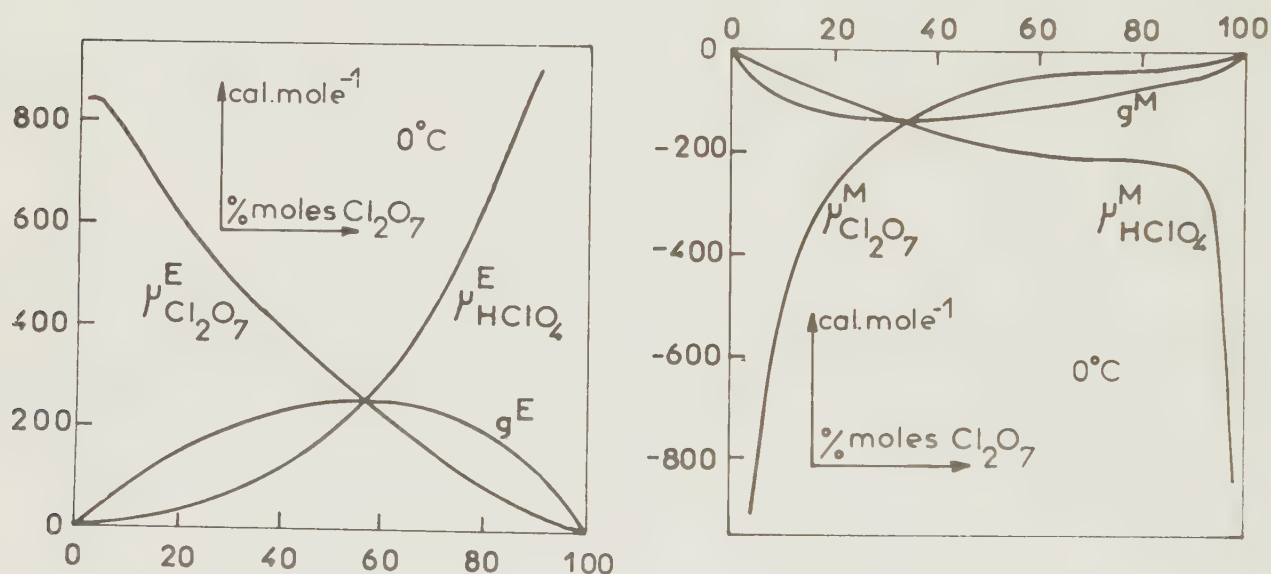


Fig. 7

La courbe d'enthalpie libre d'excès g^E (fig. 7) à 0°C a un maximum voisin de 260 cal.mole⁻¹. On notera toutefois que l'incertitude sur les tensions totales, due aux difficultés expérimentales ne permet pas de situer exactement le maximum.

- Entropies, enthalpies :

Les entropies d'excès sont calculées entre 0°C et 15°C, on a :

$$s^E = \frac{\mu_1^E(0^\circ\text{C}) - \mu_1^E(15^\circ\text{C})}{15} x_1 + \frac{\mu_2^E(0^\circ\text{C}) - \mu_2^E(15^\circ\text{C})}{15} x_2$$

Le calcul de l'entropie d'excès est fait à partir d'entropies partielles d'excès interpolées. Les résultats numériques sont représentés sur la figure 8. L'entropie d'excès est négative et présente un minimum de - 1,40 unité d'entropie.

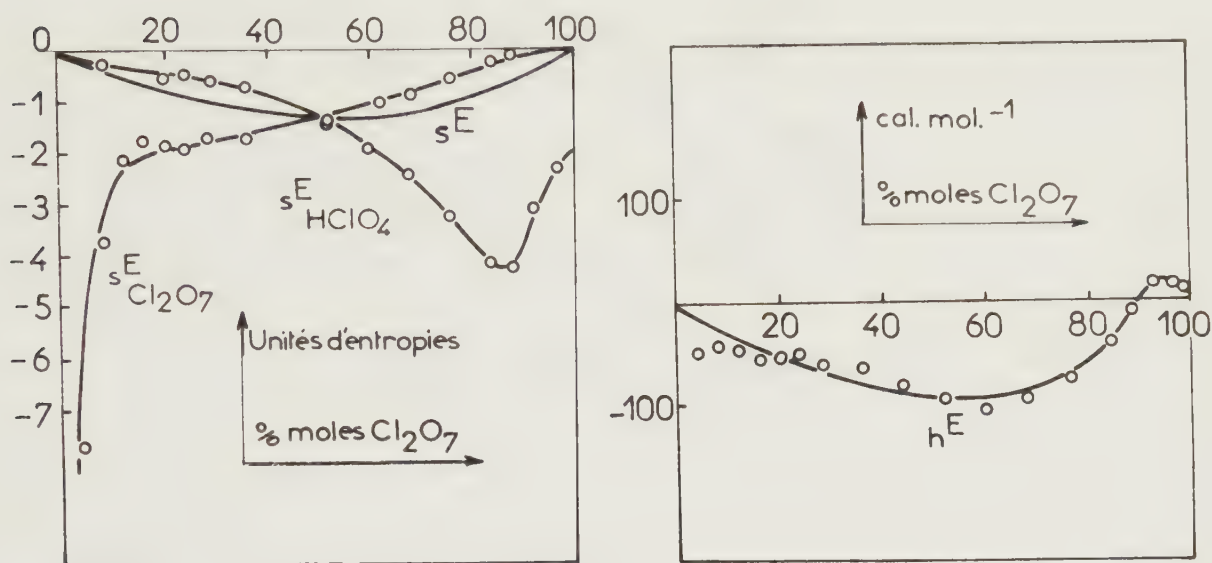


Fig. 8

L'enthalpie d'excès à 0°C est déduite des entropies par :

$$h^E = h^M = g^E + Ts^E$$

elle est représentée sur la figure 8, h^E est négative et présente un minimum d'environ $-100 \text{ cal.mole}^{-1}$.

L'entropie globale de mélange est faible sur toute l'étendue des concentrations.

Les résultats concernant les entropies et les enthalpies ne peuvent être considérés que comme indicatifs, les erreurs possibles pouvant être grandes, puisqu'on ajoute aux erreurs commises sur une isotherme, les erreurs commises sur l'autre. Notons que pour essayer de limiter au maximum l'incertitude, nous avons tracé les isothermes 0°C et 15°C rigoureusement de la même manière, en donnant sur chaque courbe le même poids aux points expérimentaux correspondants.

Sur la figure 9, nous avons rassemblé g^E , Ts^E et h^E , pour pouvoir les comparer plus facilement.

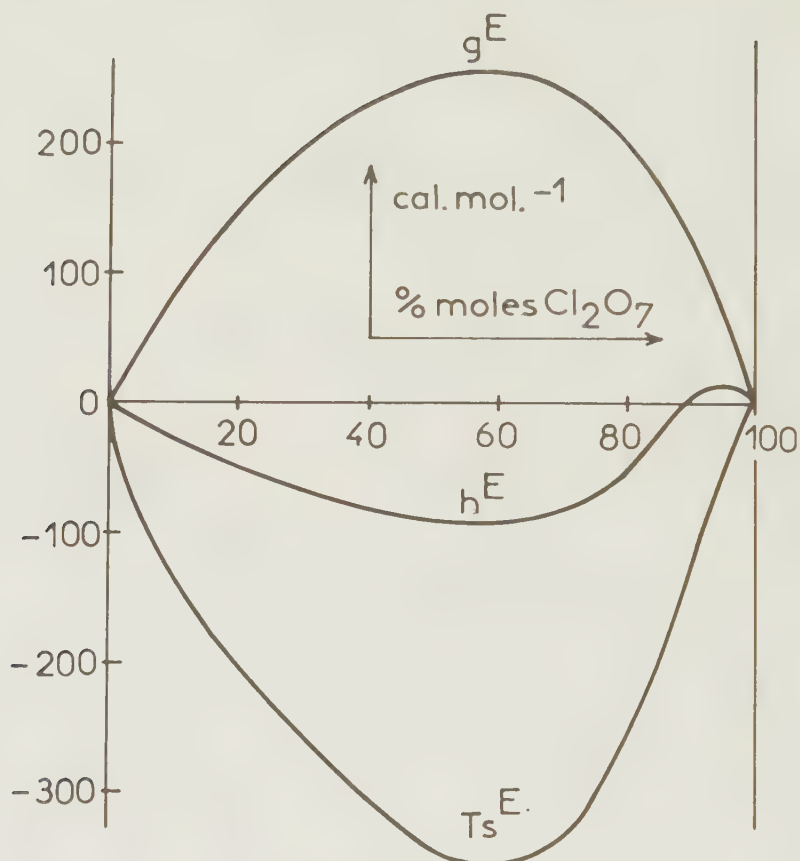


Fig. 9

B - TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE ACIDE PERCHLORIQUE-TETRACHLORURE DE CARBONE :

I - INTRODUCTION

La détermination des tensions de vapeur du système acide perchlorique-tétrachlorure de carbone, fait également partie d'un ensemble de travaux effectués au laboratoire sur ce binaire.

La méthode de mesure des tensions totales utilisée est toujours la même. Mais les mesures se sont révélées difficiles du fait, d'une part, de très faibles écarts de pression observés dans le domaine des solutions diluées en acide très

vite limité par la zone de démixtion, et d'autre part, de l'oxydation de CCl_4 sensible à partir de 40 % moles. Cette oxydation ressemble probablement à celle de CCl_4 par d'autres acides forts. Il y a en tout cas, formation de phosgène détecté par son odeur caractéristique, on peut avancer la compétition :



Il y a jaunissement de la solution et formation de gaz de décomposition qui perturbent les mesures de pression. Pour palier à cette difficulté, les déterminations en milieu riche en acide ont été faites à température plus basse (-9 à $+10^\circ\text{C}$). Elles restent cependant peu précises au delà de 60 % en HClO_4 et impossibles au delà de 95 %.

II - RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau V ; la figure 10 représente des isothermes de tension totale. Les concentrations y sont indiquées en pourcentages molaires de HClO_4 dans le binaire $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$. Du côté des concentrations élevées en HClO_4 , il est impossible de tracer autre chose qu'une courbe tiretée.

En raison des très faibles écarts entre les pressions du côté des solutions diluées, nous avons le choix entre deux formes de courbes, dans la région 0-25 % en moles de HClO_4 : une première forme conduisant à un hétéroazéotrope (azéotrope situé dans la zone de démixtion), cette forme étant obtenue en prenant comme pression, au-dessus de la démixtion, la moyenne des quatre expériences effectuées dans la zone de démixtion ; une deuxième forme conduisant à un homoazéotrope (azéotrope situé à gauche de la zone de démixtion), cette forme étant obtenue en prenant comme pression, au-dessus de la démixtion, la moyenne des deux expériences correspondant à des concentrations inférieures à 50 %, domaine où la réaction chimique entre les deux constituants est minime. Des considérations thermodynamiques (pressions partielles à l'azéotrope) montrent que c'est la deuxième solution qu'il faut adopter, la première conduisant à une concentration trop élevée à l'azéotrope entraînant une pression partielle de HClO_4 supérieure à celle du produit pur. D'ailleurs, l'expérience à 19,90 % en HClO_4 , donne des pressions inférieures à celles obtenues dans les expériences réalisées, aux con-

centrations 11,35 et 12,61 % en moles de HClO_4 , ce qui confirme l'existence d'un homoazéotrope.

Le binaire $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$ présente donc un phénomène d'azéotropisme positif, l'azéotrope se plaçant à une concentration voisine de 13 % à 15°C . La conjonction d'un azéotrope positif et d'une TCDS est thermodynamiquement correcte.

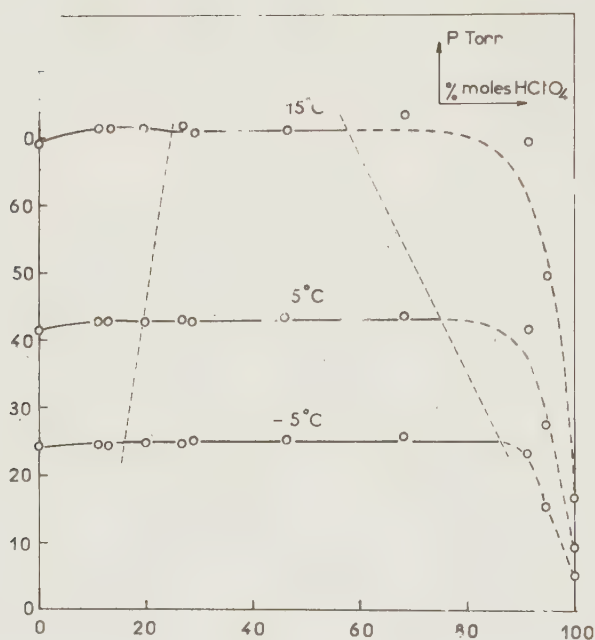


Fig. 10

Etant donné la forme très aplatie des isothermes dans la région diluée en HClO_4 , et la grande incertitude sur leur forme dans la région concentrée, le calcul des pressions partielles et par conséquent des fonctions thermodynamiques, en découlant, s'est révélé impossible. Toutefois, la forme des isothermes de tensions totales qui ont une certaine ressemblance avec celles de tensions totales du système $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ conduit à penser que dans ces deux systèmes le type d'interactions doit être le même.

C - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES SOLUTIONS ET STRUCTURE INTERMOLECULAIRE :

I - GENERALITES

Les propriétés thermodynamiques des solutions proviennent d'interactions physiques ou chimiques. Si certaines interactions chimiques fortes obéissent à la loi des solutions idéales associées de PRIGOGINE, MATHOT et DESMYTER (14), il en est d'autres qui ne présentent que des interactions physiques comme l'a, en particulier, souligné PRIGOGINE (15). Lorsque les données ne portent que sur certaines propriétés thermodynamiques plusieurs interprétations sont possibles, et les conclusions restent incertaines même en présence de résultats expérimentaux nombreux.

Dans notre cas, les propriétés thermodynamiques seules, n'auraient pas permis de trancher la question de la nature des interactions dans les systèmes $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$. C'est l'ensemble des travaux effectués dans ce laboratoire, en particulier par PAVIA (1), qui ont permis la solution du problème.

II - CONSIDERATIONS SUR LES VOLUMES ET LES ENTROPIES D'EXCES

Les volumes molaires ont été mesurés d'abord par ROSOLOVSKI, ZINOVIEV et PROKOKOV (16) qui ont conclu à leur linéarité en fonction des fractions molaires, c'est-à-dire à des volumes de mélange V^M nuls ($V^M = V^E$). Les mesures beaucoup plus précises de BOUT et POTIER (17) montrent qu'il n'en est pas ainsi. Reprenant leurs volumes molaires et en déduisant les V^M on aboutit à 25°C, à la figure 11 très caractéristique puisque l'écart maximal est de $0,2 \text{ ml.mole}^{-1}$.

C'est une valeur moyenne. Si de plus, on tient compte des observations des auteurs relatives à l'autodéshydratation ionique de HClO_4 on aboutit à des V^M , entre Cl_2O_7 et HClO_4 , non ionisés, encore plus faibles ($0,12 \text{ ml.mole}^{-1}$). Par ailleurs les V^M sont positifs, ce qui est en accord avec le signe négatif des entropies d'excès, puisqu'en général les volumes de mélange ont le signe contraire des entropies d'excès.

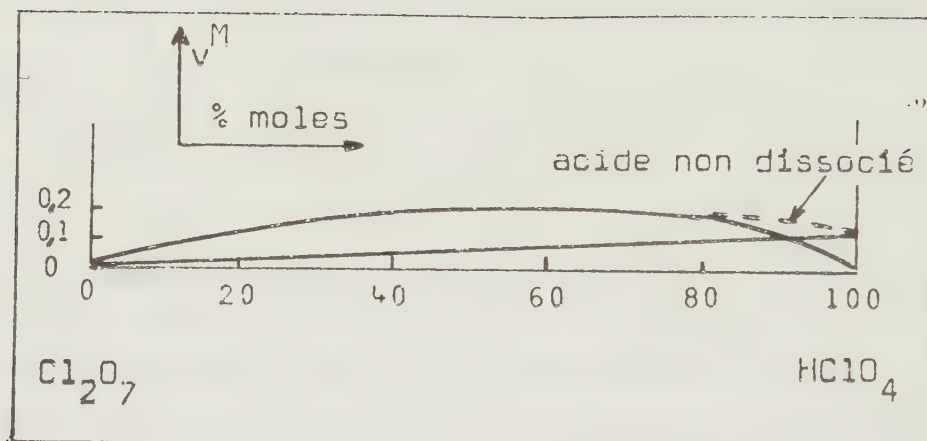


Fig. 11

III - TENSIONS DE VAPEUR ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES COMPARAISONS AVEC D'AUTRES SYSTEMES

Il est d'abord important de constater que les courbes de tensions partielles de vapeur et les courbes correspondantes d'activités s'écartent considérablement de l'idéalité. Elles ressemblent beaucoup à celles du système alcool benzylque-tétrachlorure de carbone étudié par PRIGOGINE, MATHOT et DESMYTER (14), ou à celles qu'ont obtenues SCATCHARD et RAYMOND (18) pour le système éthanol-chloroforme, ou encore plus à celles du système eau-acétonitrile mesurées par EWERT (19) où on est à la limite de démixtion.

Si l'on examine la figure 14, représentant sur le même graphique les g^E , TS^E , h^E , on constate que ces fonctions ressemblent, y compris dans leur ordre de grandeur, au système eau-éthanol à 25°C (20). Notons aussi que dans leur disposition, elles ressemblent au système n-octane-tétraéthylméthane (20).

Donc au premier abord, étant donné le nombre de systèmes associés ressemblant au nôtre, on serait tenté de conclure. Les systèmes alcool-tétrachlorure de carbone, en particulier, ont tous été reconnus comme constitués d'alcools polymérisés par liaison hydrogène et se dépolymérisant dans un solvant inerte. Dans

ces conditions, HClO_4 serait polymérisé et Cl_2O_7 serait inerte. Il faut noter d'abord qu'une présomption n'est pas suffisante et qu'en définitive choisir un modèle peut être dangereux. Rappelons que SCATCHARD et PAYMOND, traitant leur binaire comme un système idéal associé, choisirent d'y considérer les espèces EtOH , $(\text{EtOH})_2$, $(\text{EtOH})_3\text{CHCl}_3$ et CHCl_3 , à l'exclusion de toute autre et obtinrent un accord excellent pour toutes leurs fonctions thermodynamiques ; or ce modèle s'est révélé notoirement insuffisant. Il faut noter ensuite que l'hypothèse des interactions physiques ne peut être rejetée a priori (ex : n-octane-tétraéthylméthane) quoique les enthalpies libres d'excès puissent paraître grandes pour ce genre d'interactions.

Les tensions de vapeur ne peuvent donc, à elles seules, résoudre le problème des interactions dans les systèmes $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$. PAVIA (1) au laboratoire, par des études soignées de spectroscopie I.R. et R.M.N. a montré que HClO_4 était pratiquement monomère et qu'il n'y avait aucune interaction chimique entre HClO_4 et Cl_2O_7 d'une part et HClO_4 et CCl_4 d'autre part. Il s'agit maintenant de voir s'il n'y a aucune contradiction entre les résultats de PAVIA et les propriétés thermodynamiques provenant des tensions de vapeur.

IV - INTERPRETATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES

Puisqu'il n'y a aucune trace de liaison chimique dans les systèmes étudiés, qui sont pratiquement formés de monomolécules et de solvant, il y a une assez forte probabilité pour que ces solutions obéissent à des lois de thermodynamique statistique relativement simples. Parmi celles-ci, les plus attrayantes sont liées à la théorie des solutions "conformes" de LONGUET-HIGGINS (21), dont BUCHOWSKI (22) a présenté une discussion très claire, et à celle des solutions régulières de SCATCHARD-HILDEBRAND (23).

Il est intéressant de confronter à ces théories les mesures expérimentales concernant $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$.

Théorie de SCATCHARD-HILDEBRAND -

Cette théorie s'applique à des solutions régulières, c'est-à-dire à des solutions dans lesquelles le terme entropique est pratiquement nul, ce qui n'est pas le cas du système $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$. Nous nous sommes intéressés à cette théorie, car elle a l'avantage de tenir compte des différences de volume molaire des constituants d'un système, alors que la plupart des théories des solutions de non électrolytes s'appliquent à des constituants de volumes molaires voisins.

Dans la théorie de SCATCHARD-HILDEBRAND, l'enthalpie libre d'excès g^E y'a pour expression :

$$g^E = (\delta_1 - \delta_2)^2 \frac{v_1^0 v_2^0 N_1 N_2}{v_1^0 N_1 + v_2^0 N_2} = a_{12} v \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \quad (1)$$

où les v_i^0 sont les volumes molaires des constituants i purs et les N_i leurs fractions molaires en solution. Les δ_i sont les "paramètres de solubilité" ou mieux "densité de cohésion" et ont pour expression :

$$\delta_i = \left(\frac{(\Delta u_v)_i}{v_i^0} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{(\Delta h_v)_i - RT}{v_i^0}$$

où $(\Delta u_v)_i$ et $(\Delta h_v)_i$ sont l'énergie interne et l'enthalpie de vaporisation du constituant i .

Dans l'expression (1), v est le volume molaire global et ϕ_i les fractions volumiques :

$$\phi_1 = \frac{v_1^0 N_1}{v_1^0 N_1 + v_2^0 N_2}$$

$a_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2$ est le terme d'interaction qui exprime que les liquides ont d'autant moins d'affinité l'un pour l'autre (sont d'autant moins miscibles) que leurs cohésions propres respectives sont plus différentes.

On peut aller plus loin dans cette théorie ; un peu d'algèbre permet de montrer qu'il y a non miscibilité pour des températures T inférieures à T_c , telle

que :

$$\frac{2 a_{12}}{RT_c} \frac{(v_1^0 v_2^0)^2}{v_c^3} = \frac{1}{N_{2c} (1 - N_{2c})}$$

avec :

$$N_{2c} = \frac{v_2^0 - \sqrt{v_2^{02} + v_1^{02}} - v_1^0 v_2^0}{v_2^0 - v_1^0}$$

et :

$$v_c = v_1^0 N_{1c} + v_2^0 N_{2c}$$

(T_c , N_c et v_c sont les coordonnées critiques), il y a démixtion pour :

$$T < \frac{2 a_{12} (v_1^0 v_2^0)^2}{R v_c^3} N_{2c} (1 - N_{2c})$$

Si l'on applique aux systèmes $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$ cela nous conduit au tableau suivant où sont rassemblés quelques calculs*.

	v^0	Δh	Δu	δ	$(\delta_{\text{HClO}_4} - \delta_5)^2$	N_c	T_c
HClO_4	56,42	9180	8610	12,35			
Cl_2O_7	100,09	8100	7530	8,67	13,54	0,30	194
CCl_4	95,93	8030	7460	8,82	12,46	0,31	242

La figure 12 permet de comparer g^E calculé et g^E expérimental pour $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$.

Il est clair que les ordres de grandeur sont les mêmes ; c'est un grand succès car cela permet de rendre compte de gros écarts à l'idéalité sans faire intervenir d'interactions chimiques. Cependant, il semblerait qu'il y ait un échec partiel, puisque l'effet de volume amène une distorsion de la courbe calculée en sens inverse de la distorsion observée. A cela, il y a une raison évidente : il n'a pas été, ici, tenu compte de l'autoionisation de l'acide perchlorique

* Toutes les données sont prises à 15°C. Δh et Δu sont en cal.mole⁻¹.

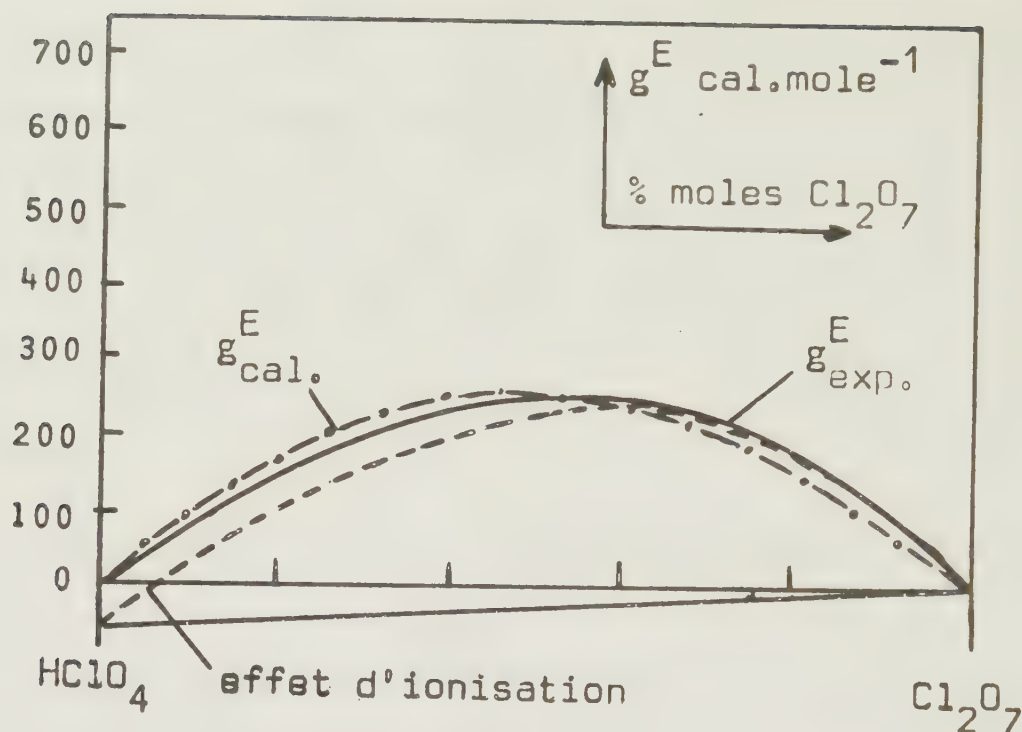


Fig. 12

or, celle-ci amène une forte perturbation des enthalpies libres d'excès, tout comme elle le fait pour les volumes molaires, et l'on peut montrer qualitativement qu'une correction d'ionisation redéplace le maximum vers HClO_4 par abaissement de l'origine du côté HClO_4 .

Il est maintenant intéressant de comparer les températures de démixtion calculées pour les deux systèmes. Il ne pouvait être question d'un accord total, cependant l'accord semi-quantitatif est remarquable. On rappelle qu'il y a démixtion dans $\text{HClO}_4\text{-CCl}_4$ à la température ambiante et que l'on est proche de la démixtion dans $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$. Or ce calcul donne, d'une part des températures de démixtion qui sont de l'ordre de grandeur attendu, d'autre part un ordre logique des T_c . $T_c(\text{Cl}_2\text{O}_7) < T_c(\text{CCl}_4)$.

En fait, tout cela confirme la ressemblance des deux systèmes et le fait que les mêmes forces sont responsables des mêmes effets. Il est certain que dans les deux cas, l'ionisation de HClO_4 intervient et c'est probablement elle qui est responsable des modifications des T_c par rapport à la théorie.

Théorie du potentiel moyen de PRIGOGINE - (15)

Cette théorie est une explicitation sur un modèle approprié de la théorie des solutions conformes. Dans le cas de solutions où il y a déformation du réseau (molécules de tailles différentes), on aboutit à l'expression générale (PRIGOGINE page 196) :

$$\frac{g^E}{N_A \cdot N_B} = -h_A \left(\frac{1}{4} \delta^2 + 9 \rho^2 \right) + \frac{1}{2} T (c_{PA} - \frac{1}{4} c_{VA}) \delta^2 - \frac{3}{2} RT \rho \left(\frac{1}{2} \delta + 5 \rho \right)$$

δ est un paramètre d'interaction (différence entre les interactions AA et BB), alors que ρ est un paramètre de taille (entre molécules A et B). h et c sont, respectivement, les enthalpies de vaporisation et les chaleurs spécifiques. Cette théorie est beaucoup plus rigoureuse que la précédente et devrait s'appliquer avec plus de succès à notre cas, puisqu'elle ne suppose pas l'entropie nulle. Malheureusement, pour cadrer avec l'expérience il faut que le paramètre de taille

soit inférieur à 0,07, or dans le cas du système $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ il est d'environ 0,17. Cela nous conduit à des valeurs de g^E trop élevées (deux fois plus fortes que les valeurs expérimentales), mais qui tout de même confirment que la différence des volumes molaires de HClO_4 et Cl_2O_7 suffit à expliquer les écarts à l'idéalité, sans avoir besoin de faire appel à des interactions chimiques.

D - CONCLUSIONS

La mesure des tensions de vapeur des binaires $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$ et $\text{CCl}_4\text{-HClO}_4$, a permis de démontrer l'utilité de la méthode que nous avons mise au point, dans le cas de systèmes ayant une tendance à la décomposition lente. Ce travail ayant été mené dans le cadre plus général de l'étude de l'acide perchlorique et de son anhydride, cela nous a permis d'exploiter au maximum les calculs thermodynamiques effectués.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PAVIA, Thèse, Montpellier, 1968.
- (2) RODEBUSH et DIXON, Phys. Rev., t. 26, 1925, p. 851.
- (3) ROSOLOVSKI, Zhur. Neorg. Khim., t. 11, 1966, p. 2161.
- (4) MASCHERPA, Rev. Chimie Minérale, t. 2, 1965, p. 379.
- (5) GOODEVE et POWNEY, J. Chem. Soc., 1932, p. 2078.
- (6) MASCHERPA, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 252, 1961, p. 1800.
- (7) PAVIA, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 261, 1965, p. 5118.
- (8) VAN WYK, Z. anorg. allgem. Chem., t. 48, 1906, p. 1.
- (9) LILICH et SHALYGIN, Ser. Fiz. Chim., t. 4, 1966, 104.
- (10) VORLANDER et SHILLING, Liebigs Ann., t. 310, 1900, p. 369.
- (11) HANTZSH, Ber., t. 60, 1927, p. 1940.
- (12) A. POTIER, Alger Sciences Physiques, t. II n° 2, 1956, p. 375.
Alger Sciences Physiques, t. III n° 2, 1957, p. 163.
- (13) REDLICH, KISTER et TURNQUIST, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., t. 48 n° 2, 1952, p. 49.
- (14) PRIGOGINE, MATHOT et DESMYTER, Bull. Soc. Chim. Belg., t. 58, 1949, p. 547.
- (15) PRIGOGINE, "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland Publ. Comp., 1957.
- (16) ROSOLOVSKI, ZINOVIEV et PROKOROV, Zhur. Neorg. Khim., t. 5, 1960, p. 692.
- (17) BOUT et J. POTIER, Rev. Chimie Minérale, t. 4, 1967, p. 621.
- (18) SCATCHARD et RAYMOND, J. Am. Chem. Soc., t. 60, 1938, p. 1278.
- (19) EWERT, Thèse, Bruxelles, 1936.
- (20) PRIGOGINE et DEFAY, "Thermodynamique Chimique", Desoer Liège, 1950.
- (21) LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc., t. 205, 1951, p. 247.
- (22) BUCHOWSKI, "Les fondements théoriques des recherches sur les actions inter-moléculaires", Colloque C.N.R.S., Bordeaux, 1965, p. 161.
- (23) HILDEBRAND et SCOTT, "Solubility of Non Electrolytes", Reinhold, N.Y., 1950.
HILDEBRAND et SCOTT, "Regular Solutions", Prentice-Hall, 1962.

TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE DITERTIOBUTYL BERYLLIUM-ETHER

Résumé : Les tensions de vapeur des binaires ditertiobutyl beryllium-monoéthérate et monoéthérate-éther ont été déterminées. Ces deux systèmes présentent tous deux un écart positif à l'idéalité. Le calcul des différentes fonctions thermodynamiques a été réalisé. Les résultats sont confrontés aux théories des solutions de non électrolytes de PRIGOGINE et de HILDEBRAND.

I - INTRODUCTION

Dans le cadre de l'extension du domaine des tensions de vapeur mesurables par la méthode mise au point, nous avons cherché un binaire ayant des tensions de vapeur plus élevées que celles du système $\text{HClO}_4\text{-Cl}_2\text{O}_7$. Notre choix s'est porté sur le binaire ditertiobutyl beryllium-éther, en cours d'études systématiques au laboratoire et où nous avons l'assurance, étant donné la présence de l'éther, d'être dans un domaine de pressions relativement élevées.

Le ditertiobutyl beryllium additionné d'éther dans la proportion une mole-une mole, donne un composé défini, le monoéthérate, ce qui entraîne qu'au point de vue des mesures de tension de vapeur et de leur exploitation thermodynamique, nous avons affaire à deux binaires distincts : ditertiobutyl beryllium-ditertiobutyl beryllium monoéthérate et ditertiobutyl beryllium monoéthérate-éther. Les tensions de vapeur de ces binaires n'ont, jusqu'à ce jour, jamais été effectuées ; seul un ordre de grandeur est donné par RABIDEAU (1) pour le ditertiobutyl beryllium.

Le monoéthérate du ditertiobutyl béryllium a une tension de vapeur extrêmement faible au voisinage de l'ambiance ; l'éther lui par contre est très volatil, d'où les grands risques de détitrage lorsqu'on dégaze les mélanges de ces produits. La méthode décrite dans la première partie, qui évite les détitrages, présente donc un intérêt supplémentaire à être appliquée à un tel binaire. Ce travail a été réalisé en collaboration avec LACROIX (2).

II - PREPARATIONS DES SOLUTIONS - INTRODUCTION DES ECHANTILLONS

Les produits purs sont préparés par la méthode de COATES et GLOCKLING (3), améliorée par LACROIX et MOUNIER (4). Le ditertiobutyl béryllium étant très hydro-lisable et explosif en présence d'eau est conservé en ampoules de verre scellées, terminées par une pointe fine que l'on casse lorsque l'on veut récupérer les produits.

Les mélanges entre le ditertiobutyl béryllium et son monoéthérate sont préparés selon une technique qui est décrite par LACROIX (2) ; le mélange obtenu est lui aussi dans une ampoule de verre scellée, terminée par une pointe. Cette ampoule est placée dans un introducteur, Fig. 1a, qui est relié à la cellule C de l'appareil de mesure par l'intermédiaire d'un tube capillaire B. On fait le vide dans l'appareil et dans l'introducteur. On gèle la cellule C. On casse alors la pointe de l'ampoule à l'aide du barreau aimanté A. Lorsque tout le mélange s'est écoulé en C, on scelle le tube capillaire en B.

Dans le cas des mélanges entre le ditertiobutyl béryllium monoéthérate et l'éther, en utilisant l'introducteur que nous venons de décrire, il y avait détitrage, le monoéthérate faiblement volatil et de grande tension superficielle en comparaison avec l'éther collant aux parois, ce qui nous obligeait à chauffer en tirant sous vide, d'où perte d'éther. Pour remédier à cela, nous avons utilisé un double introducteur, Fig. 1b, où nous plaçons une ampoule d'éther et une ampoule de ditertiobutyl béryllium, le mélange se faisant dans la cellule de l'appareil de mesure.

Les concentrations sont déterminées par pesées.

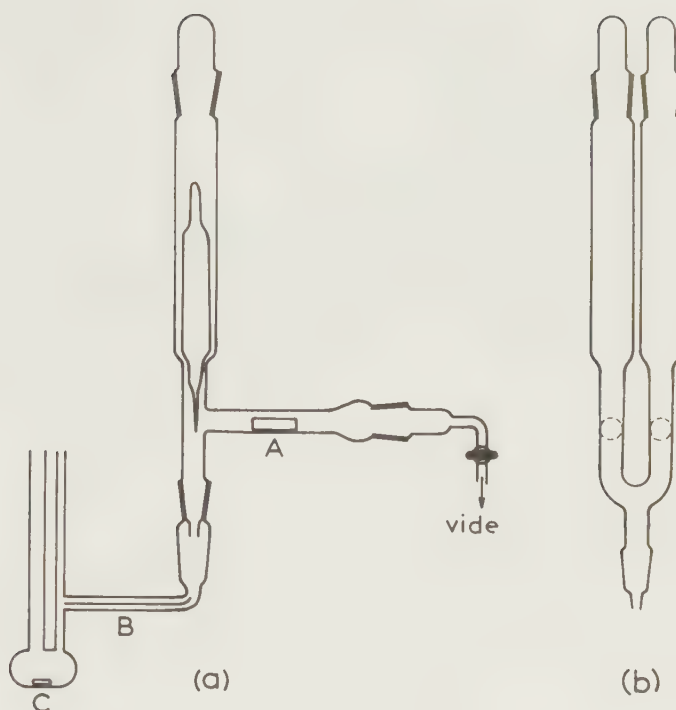


Fig. 1

III - TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE DITERTIOBUTYL BERYLLIUM-MONOETHERATE

A - TENSIONS TOTALES DES CORPS PURS ET DES SOLUTIONS

1) Diagramme des tensions totales

Le réseau expérimental des droites $\log P = A - B/T$ est représenté sur la figure 2. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau VI. Par des coupes à température constante, on déduit des mesures précédentes les diagrammes isothermes de tensions totales représentés sur la figure 3.

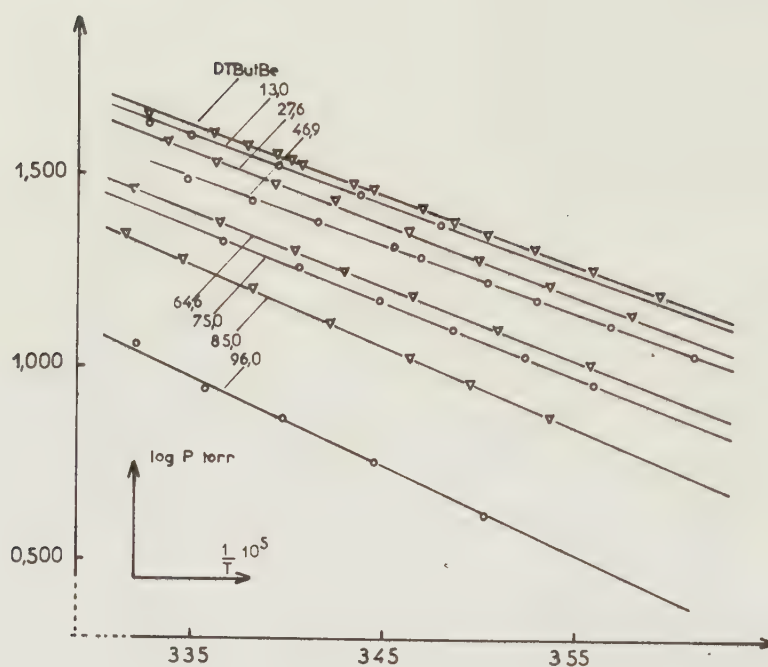


Fig. 2

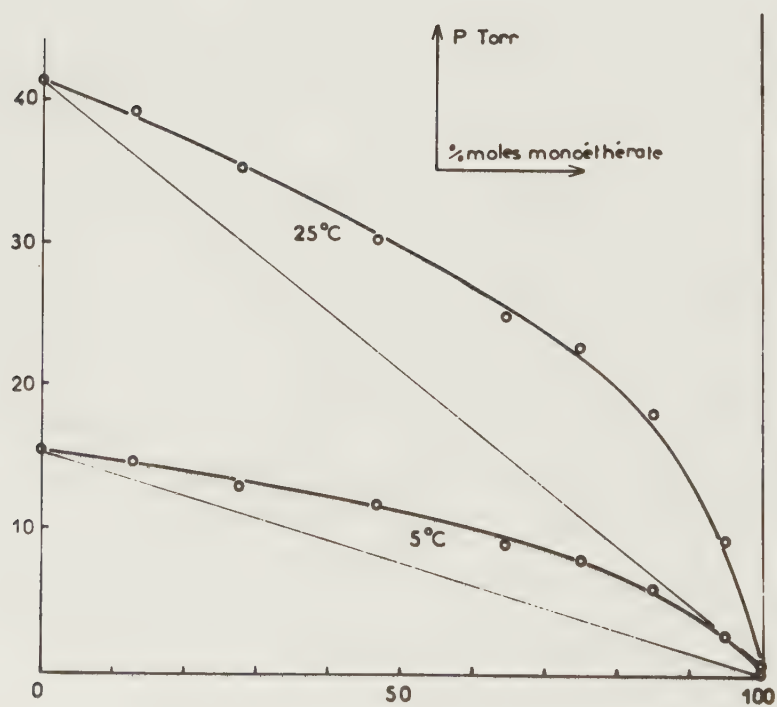


Fig. 3

2) Description détaillée

Tensions de vapeur du ditertiobutyl béryllium pur : Deux séries de mesures ont été effectuées sur deux échantillons provenant de deux préparations différentes. Le traitement des résultats expérimentaux, par la méthode des moindres carrés, conduit à l'équation :

$$\log P_{\text{torr}} = 7,400 - \frac{1755}{T}$$

L'erreur moyenne sur les pressions est de $\pm 0,27$ Torr. On déduit de ceci une enthalpie molaire de vaporisation :

$$\Delta h_v = 8030 \pm 180 \text{ cal.mole}^{-1}$$

valable entre 0 et 30°C et un point d'ébullition extrapolé de :

$$t_{\text{e}} 760 \text{ Torr} = 107 \pm 5^\circ\text{C}$$

ce qui conduit à une constante de Trouton de 21,1.

Tensions de vapeur du monoéthérate pur : Deux séries de mesures ont été effectuées sur deux échantillons provenant de deux préparations différentes. Notons qu'ici du fait du peu de volatilité du monoéthérate, à température ambiante, nous avons fait nos mesures entre 60 et 85°C. Le traitement des résultats expérimentaux par la méthode des moindres carrés conduit à l'équation :

$$\log P_{\text{torr}} = 7,222 - \frac{2222}{T}$$

L'erreur moyenne sur les pressions est de $\pm 0,21$ Torr. On déduit de ceci une enthalpie molaire de vaporisation :

$$\Delta h_v = 10200 \pm 600 \text{ cal.mole}^{-1}$$

valable entre 60 et 90°C et un point d'ébullition extrapolé de :

$$t_e \text{ 760 Torr} = 238 \pm 30^\circ\text{C}$$

ce qui conduit à une constante de Trouton de 20,0.

Tensions totales des mélanges : Les isothermes de tensions totales (Fig. 3) présentent un écart relativement grand à l'idéalité ; ces isothermes donnent à peu de chose près l'allure des pressions partielles du ditertiobutyl béryllium, les tensions de vapeur du monoéthérate à +5°C et +25°C étant faibles (0,17 Torr et 0,59 Torr).

3) Discussion et comparaison

HEAD, HOLLEY et RABIDEAU (1) donnent une seule mesure de tension de vapeur du ditertiobutyl béryllium pur : 35 Torr environ à 25°C ; à la même température, nous avons trouvé 40,8 Torr. L'ordre de grandeur est donc le même, compte tenu de l'imprécision de la mesure de ces auteurs.

B - ACTIVITES ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

1) Activités

Les tensions de vapeur du monoéthérate pur étant très faibles, nous n'avons pas pu faire un calcul direct des activités à partir des pressions partielles calculées.

Nous avons effectué un calcul des activités du monoéthérate à partir des activités du ditertiobutyl béryllium, déduites des pressions partielles correspondantes obtenues en utilisant la méthode d'intégration numérique de l'équation de Duhem-Margules exposée dans mon second sujet de thèse. L'activité du monoéthérate est obtenue par intégration de l'expression :

$$X_2 = - \int \frac{X_1}{X_2} \cdot dX_2$$

dérivée de l'expression de Gibbs -Duhem (où $X_i = \log a_i, \log \gamma_i, \dots$). Nous avons utilisé une méthode d'intégration graphique due à POTIER (5). Les activités à 5° et 25°C sont données dans les tableaux VII et VIII ; celles à 5°C sont représentées sur la figure 4.

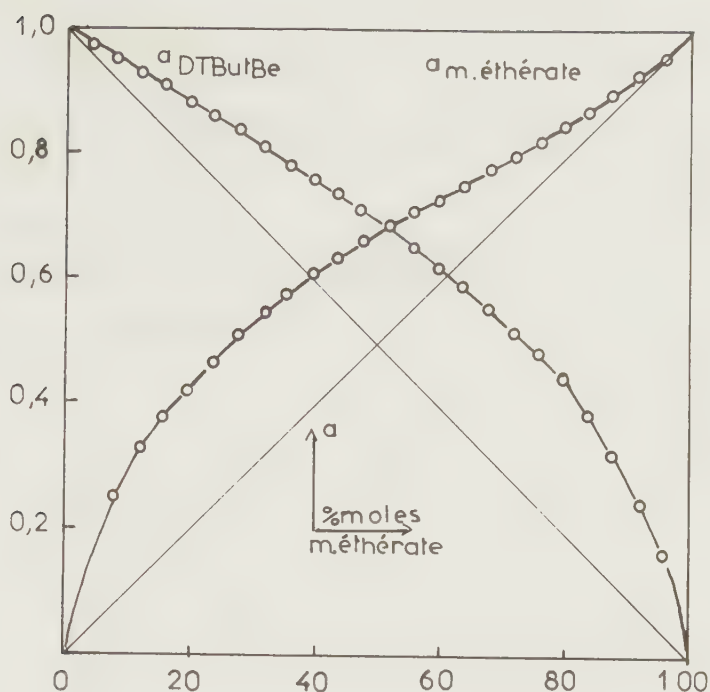


Fig. 4

2) Fonctions thermodynamiques

Nous avons effectué, à partir des activités à 5° et 25°C, le calcul des coefficients d'activités, des potentiels chimiques d'excès, de l'enthalpie libre d'excès, des entropies partielles et globales d'excès, ainsi que de l'enthalpie d'excès.

La figure 5 représente les potentiels chimiques d'excès et d'enthalpie libre d'excès, celle-ci est positive et présente un maximum à 180 cal.mole⁻¹.

La figure 6 représente les entropies partielles et globale d'excès, celle-ci est négative et présente un minimum de 0,6 u.e.

L'enthalpie d'excès est nulle, à la précision des calculs, les erreurs sur le calcul des enthalpies d'excès étant toujours très grandes. Le système formé par le ditertiobutyl béryllium et son monoéthérate semble donc athermique, ou presque athermique.

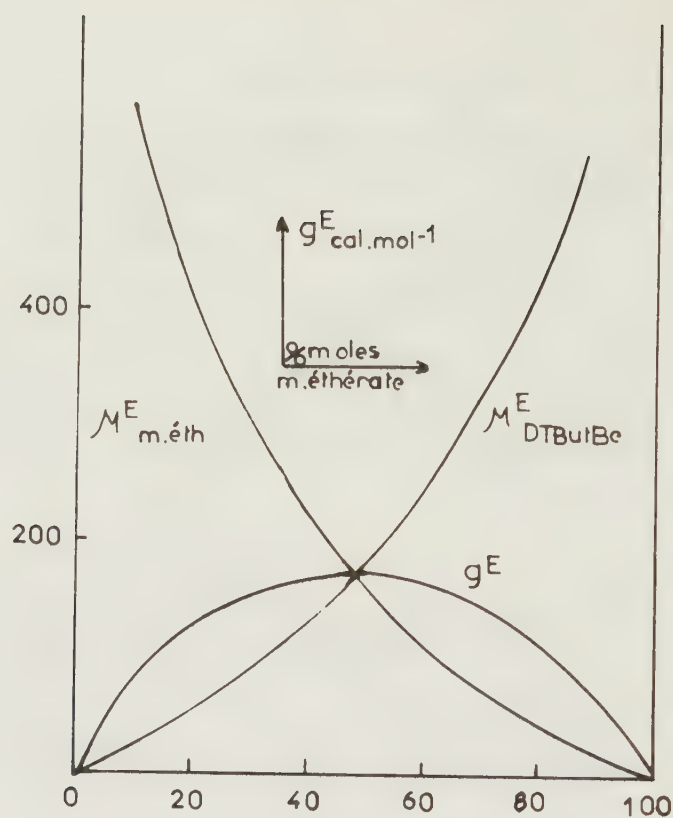


Fig. 5

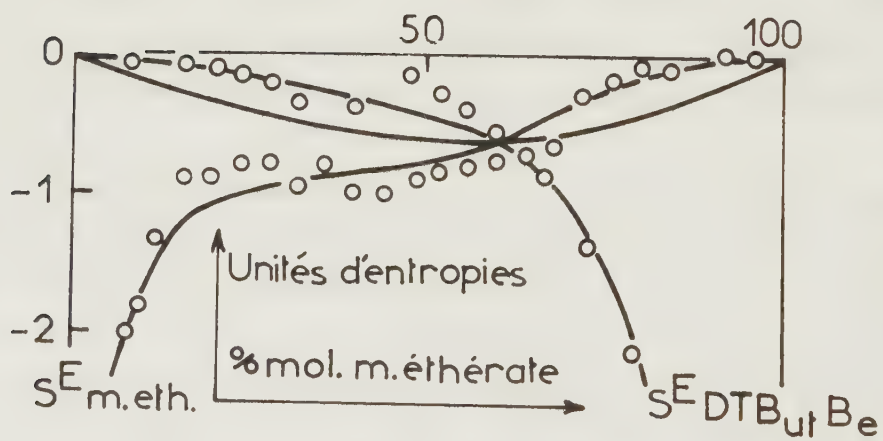


Fig. 6

IV - TENSIONS DE VAPEUR DANS LE BINAIRE MONOETHERATE DU DITERTIOBUTYL BERYLLIUM-ETHER

A - TENSIONS TOTALES DES CORPS PURS ET DES SOLUTIONS

1) Diagramme des tensions totales

Le réseau expérimental des droites $\log P = A - B/T$ est représenté sur la figure 7. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau IX.

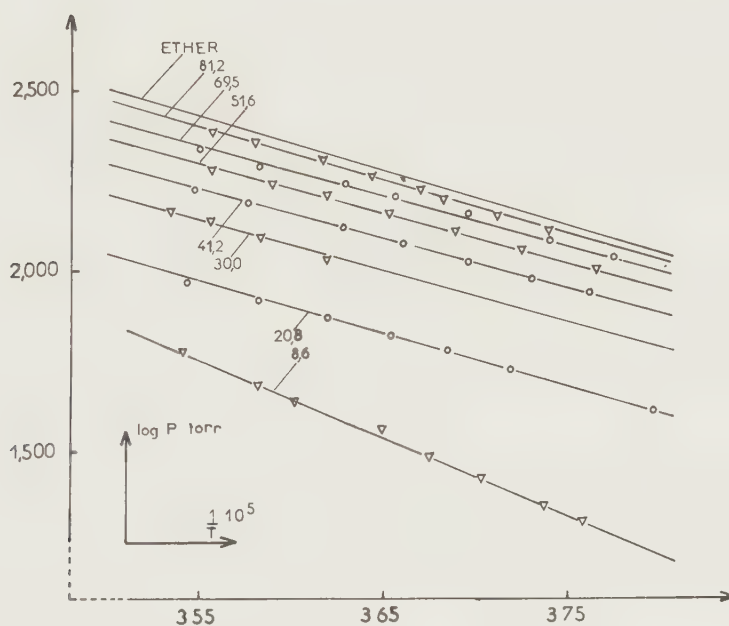


Fig. 7

Par des coupes à température constante, on déduit des mesures précédentes les diagrammes isothermes de tensions totales à 5° et -10°C représentés sur la figure 8.

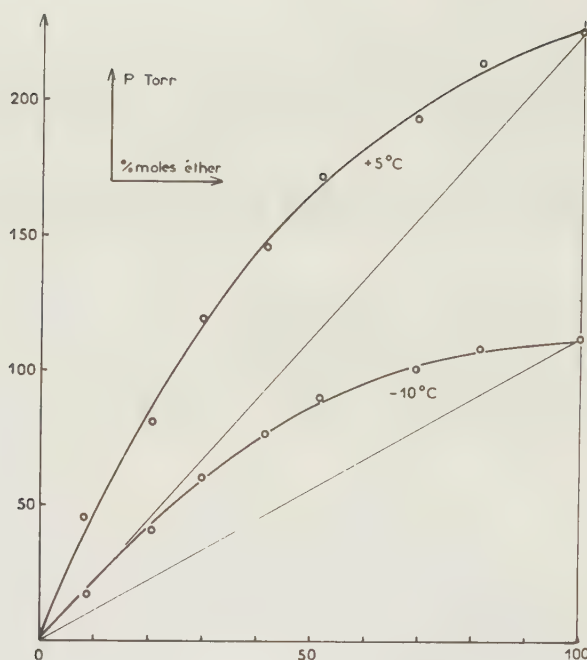


Fig. 8

2) Description

Les résultats concernant les tensions de vapeur des corps purs ont déjà été donnés.

Les diagrammes isothermes de tensions totales sont typiques, d'un mélange d'un corps très volatil avec un autre qui ne l'est pas ; les isothermes présentent un écart positif à l'idéalité.

B - ACTIVITES ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

1) Activités

Le calcul direct des activités à partir des pressions partielles n'est pas possible ici non plus. Nous avons considéré les tensions partielles du monoéthérate comme négligeables vis-à-vis des tensions totales, ce qui est justifié : à 5°C le monoéthérate ayant pour tension de vapeur 0,17 Torr et 0,01 Torr à -10°C.

Nous avons calculé les activités* du monoéthérate à partir de celles de l'éther par intégration graphique, suivant la méthode de POTIER (5).

* Nous avons en réalité effectué l'intégration en utilisant les log des coefficients d'activité.

Les activités à 5°C et -10°C sont données dans les tableaux X et XI, celles à 5°C sont représentées sur la figure 9.

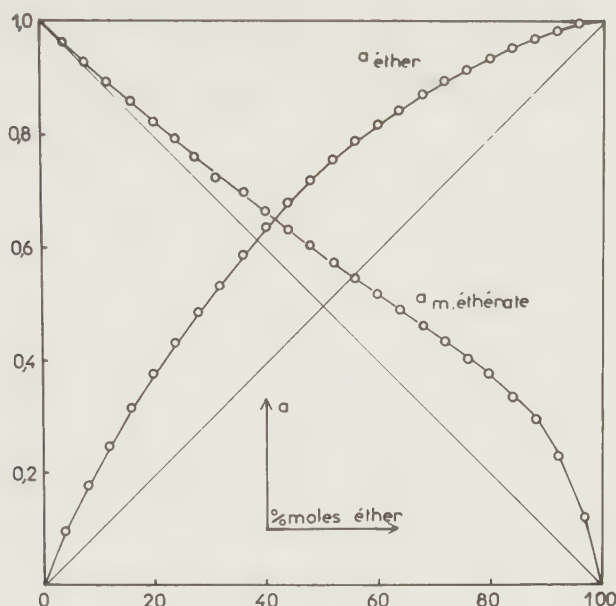


Fig. 9

2) Fonctions thermodynamiques

Nous avons effectué, à partir des activités à 5°C et -10°C, le calcul des coefficients d'activité, des potentiels chimiques d'excès, de l'enthalpie libre d'excès, des entropies partielles et globale d'excès, ainsi que de l'enthalpie d'excès.

La figure 10 représente les potentiels chimiques d'excès et l'enthalpie libre d'excès, celle-ci est positive et présente un maximum aux environs de 160 cal.mole⁻¹, situé à 60 % en moles d'éther.

La figure 11 représente les entropies partielles et globale d'excès, celle-ci présente d'abord un minimum d'environ -0,70 unité d'entropie, s'annule aux environs de 50 % et présente ensuite un maximum de +0,70 u.e.

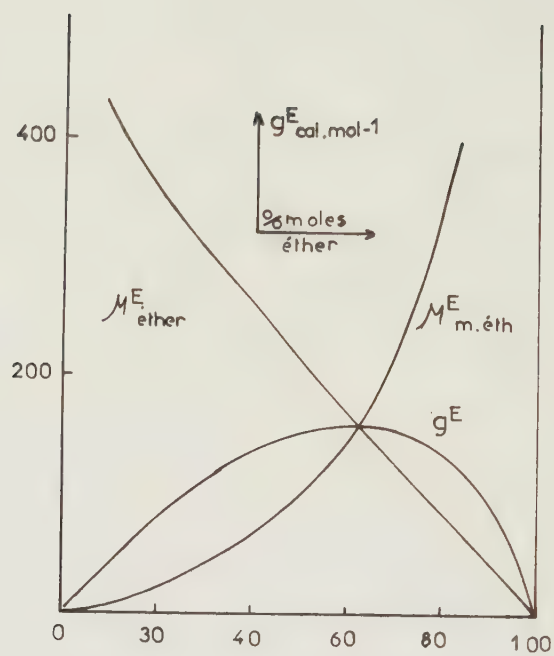


Fig. 10

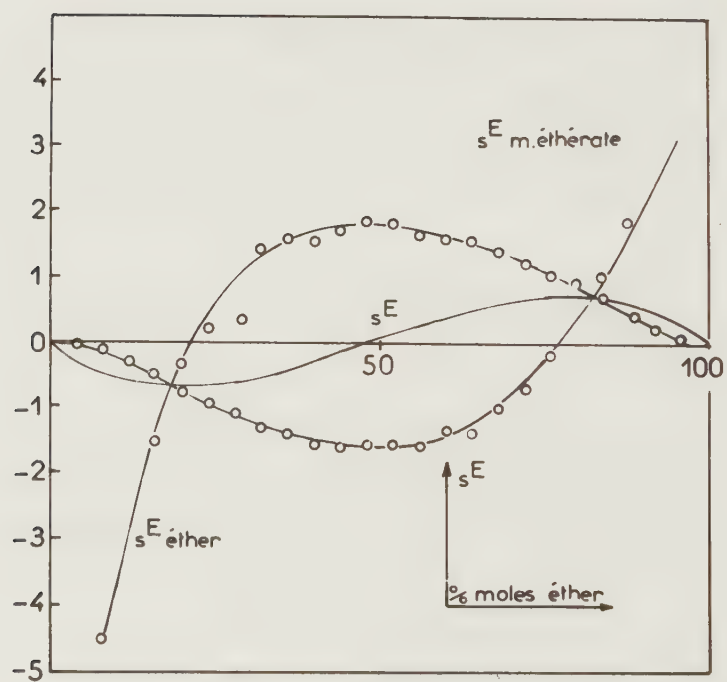


Fig. 11

La figure 12 représente l'enthalpie d'excès (ou enthalpie de mélange). L'enthalpie d'excès passe d'abord par un minimum de $-120 \text{ cal.mole}^{-1}$, s'annule aux environs de 35 % et passe ensuite par un maximum de $340 \text{ cal.mole}^{-1}$. Les effets thermiques dans le système monoéthérate-éther ne sont donc pas négligeables.

Sur la figure 12, nous avons également représenté l'enthalpie d'excès et l'entropie d'excès multipliée par la température, pour pouvoir mieux les comparer.

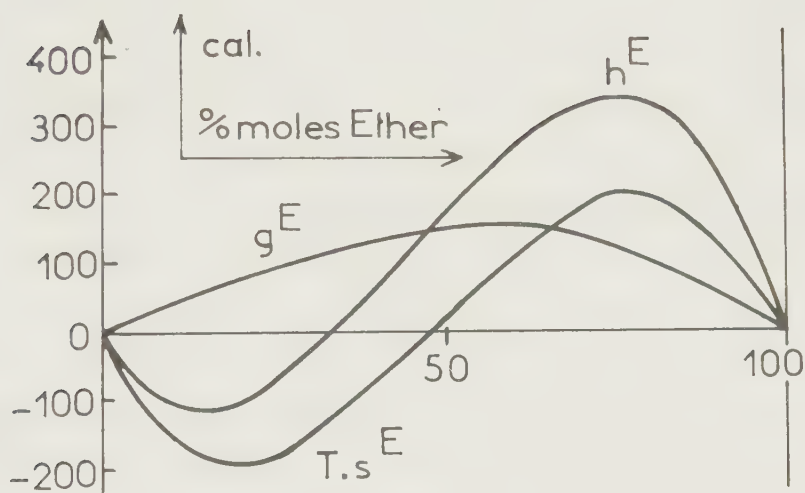


Fig. 12

V - INTERPRETATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES

HEAD, HOLLEY et RABIDEAU (1) donnent pour densités à 25°C du ditertiobutyl béryllium et de son monoéthérate 0,65 et 0,78. MOUNIER (4), au laboratoire, a redéterminé la densité du monoéthérate et a trouvé 0,7815 à 25°C .

Les volumes molaires correspondants sont donc de 180 cm^3 pour le ditertiobutyl béryllium et 252 cm^3 pour le monoéthérate ; le volume molaire de l'éther est lui de $104,6 \text{ cm}^3$.

Etant donné les différences de taille des corps purs, nous ne pouvons faire appel à aucune théorie statistique des solutions de non électrolytes, applicable à des molécules de volumes voisins. Il reste, en particulier, à notre disposition,

la théorie du potentiel moyen de PRIGOGINE (6) et à titre indicatif, la théorie des solutions régulières de SCATCHARD-HILDEBRAND (7).

La théorie de PRIGOGINE, comme nous l'avons vu précédemment, conduit à l'expression suivante pour l'enthalpie libre d'excès :

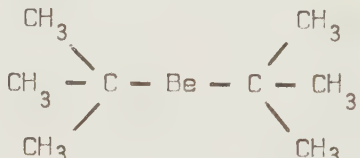
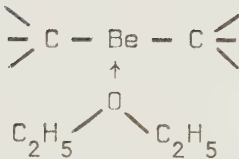
$$\frac{g}{N_A \cdot N_B} = -h_A \left(\frac{1}{4} \delta^2 + 9 \rho^2 \right) + \frac{1}{2} (c_{PA} - \frac{1}{4} c_{VA}) \delta^2 - \frac{3}{2} RT \rho \left(\frac{1}{2} \delta + 5 \rho \right) \quad (1)$$

δ étant un paramètre d'interaction,

ρ étant un paramètre de taille.

La théorie de PRIGOGINE ne s'applique que lorsque $\rho < 0,07$. Dans le cas du système ditertiobutyl béryllium-monoéthérate, ρ est voisin de 0,09 ; on est donc à la limite de l'application de la théorie. Dans le cas du système monoéthérate-éther, ρ est très supérieur à 0,07 et on ne peut se servir de la théorie de PRIGOGINE.

Système ditertiobutyl béryllium-monoéthérate :

Le ditertiobutyl béryllium  et son monoéthérate  ne semblent pas, a priori, pouvoir présenter dans leur mélange des interactions chimiques, puisqu'aucune des molécules n'a de centre donneur pouvant interagir avec le béryllium accepteur. L'enthalpie de mélange déduite des mesures de tension de vapeur, et qui est pratiquement nulle, confirme ce fait. Il s'agit donc d'expliquer l'écart positif à l'idéalité par des phénomènes purement physiques, dûs ici en particulier à la différence des volumes molaires et aussi aux différences de forme des molécules.

Si l'on applique la théorie du potentiel moyen de PRIGOGINE (6) des solutions où il y a déformation du réseau, on est conduit à calculer une enthalpie libre d'excès à l'aide de l'expression (1). Cette relation nous donne une valeur de $255 \text{ cal.mole}^{-1}$, valeur qui est en excellent accord avec nos résultats, compte tenu que nous sommes à la limite d'application de la théorie. A noter que la théorie de SCATCHARD-HILDEBRAND conduit à une enthalpie libre de mélange calculée très faible, elle n'est donc pas en accord avec nos résultats. La théorie de HILDEBRAND suppose l'entropie d'excès nulle, donc l'enthalpie de mélange égale à

l'enthalpie d'excès, or ici c'est $T \times$ l'entropie d'excès qui est égale à l'enthalpie d'excès : il semble donc que le désaccord vienne de ce fait.

Système monoéthérate-éther :

Ici nous avons affaire à une molécule, l'éther, possédant un atome d'oxygène donneur ; d'autre part le monoéthérate possède deux groupements ditertio-butyl, ce qui fait que l'approche du béryllium semble gênée par un encombrement stérique non négligeable. L'enthalpie de mélange du système est grande (Fig. 12), en particulier du côté de l'éther. Il semble donc qu'il y ait des interactions entre les molécules.

L'application osée de la théorie de SCATCHARD-HILDEBRAND (7), osée puisque l'entropie globale d'excès n'est pas nulle, conduit à une valeur de l'enthalpie libre d'excès de 90 cal.mole^{-1} , ce maximum se situant aux environs de 60 % en moles d'éther, comme pour l'enthalpie libre d'excès expérimentale. La théorie de SCATCHARD-HILDEBRAND, ne tenant compte que des interactions physiques, cela confirmerait donc l'existence d'interactions chimiques. En fait, comme nous l'avons vu dans l'étude du binaire acide perchlorique-anhydride perchlorique, seul un ensemble cohérent de résultats expérimentaux permet de résoudre valablement le problème des interactions intermoléculaires, les données thermodynamiques tirées uniquement des tensions de vapeur ne pouvant, à elles seules, expliquer les phénomènes, d'autant plus que les entropies globales d'excès et les enthalpies de mélange sont des fonctions où il est difficile d'éviter les erreurs.

VI - CONCLUSIONS

Les mesures de tensions de vapeur de ces deux binaires ont donc permis d'apporter, non seulement une contribution à l'étude menée par LACROIX et MOUNIER sur ces binaires, mais aussi et surtout, une confirmation de la souplesse d'utilisation de la méthode de mesure des tensions de vapeur mise au point et décrite dans la première partie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HEAD, HOLLEY et RABIDEAU, J. Am. Chem. Soc., t. 79, 1957, p. 3687.
 - [2] LACROIX, Thèse de Spécialité, Montpellier, à paraître.
 - [3] COATES et GLOCKLING, J. Chem. Soc., 1954, p. 2526.
 - [4] LACROIX et MOUNIER, communication personnelle.
 - [5] POTIER, C.R. Acad. Sci. Paris, 1965, p. 1080.
 - [6] PRIGOGINE, "The Molecular Theory of Solutions", North-Holland, Publ. Comp., Amsterdam, 1957.
 - [7] HILDEBRAND et SCOTT, "Solubility of Non Electrolytes", Reinhold, New York, 1950.
- HILDEBRAND et SCOTT, "Regular Solutions", Prentice-Hall, 1962.

Tableau I

TENSIONS TOTALES EXPERIMENTALES*

Tétrachlorure de carbone				Ether			
exp. n° 1		exp. n° 2		exp. n° 1		exp. n° 2	
t	P	t	P	t	P	t	P
15,25	66,86	13,67	65,50	8,52	262,30	7,77	282,52
10,40	54,00	11,61	58,85	6,50	240,75	8,00	258,03
5,40	42,88	9,36	52,23	4,75	218,15	4,24	217,71
0,30	32,32	7,00	46,39	1,15	188,23	0,68	186,55
- 4,80	24,46	5,90	43,42	-1,07	174,10	-1,86	165,75
-10,00	18,06	3,98	39,63	-3,52	150,55	-6,62	131,50
-15,00	13,72	1,31	34,35	-5,30	143,52		
		-1,27	29,23				
		-4,35	24,41				
		-7,65	20,20				
Toluène		Solution d'acide sulfurique à 4,70 % en poids		Acide nitrique			
t	P	t	P	t	P		
-13,55	2,67	0,48	4,47	0,16	13,21		
- 5,07	4,89	4,77	6,76	2,27	14,86		
- 4,97	4,89	10,32	9,54	5,35	18,16		
- 0,09	6,46	12,93	10,80	7,50	19,35		
5,05	9,19	14,62	12,04	10,15	22,76		
9,94	12,10	17,34	14,19	12,51	26,70		
14,95	16,52	19,64	16,97	14,71	31,71		
		22,45	20,02	17,16	34,78		
		24,46	21,66	20,28	43,60		
		26,77	25,89				
		29,38	29,36				

* Les températures sont exprimées en degrés celsius, les pressions en Torr.

Tableau II

TENSIONS TOTALES EXPERIMENTALES*

43,45 %		44,88 %		46,28 %		47,50 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
23,08	22,17	25,18	24,71	17,67	16,81	21,88	22,17
19,47	17,87	20,83	19,88	15,72	15,44	13,82	14,15
15,87	15,16	15,42	14,75	11,71	12,62	10,01	11,62
12,01	11,88	10,75	11,41	8,04	10,12	8,98	10,84
8,04	9,34	5,06	8,40	3,93	7,82	5,84	8,96
3,88	7,46	0,91	6,20	-0,03	6,01	1,84	6,99
-0,11	5,76						
-3,95	4,46						
48,75 %		50 %		HClO ₄ anhydre		50,06 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
15,72	15,95	26,30	29,95	20,63	21,91	19,54	21,20
7,99	10,51	19,37	20,50	18,07	18,95	17,29	18,26
3,98	7,98	14,86	16,15	16,28	17,32	14,83	16,06
-0,01	6,32	9,11	11,70	12,71	14,50	11,71	13,60
-4,05	4,75	5,07	9,21	10,80	12,95	9,72	11,81
		-0,09	6,47	7,78	10,06	5,88	9,72
				3,87	8,66	1,85	7,83
				-2,28	6,00		
51,47 %		51,06 %		54,12 %		56,26 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
17,75	24,79	17,65	23,63	16,82	34,49	13,11	31,47
12,80	18,39	14,83	20,08	13,71	28,13	10,81	28,02
9,80	15,76	11,72	16,80	10,65	24,41	7,83	24,86
6,83	12,90	8,34	13,01	7,63	20,27	4,66	20,02
		4,77	10,89	4,70	16,86	0,30	16,11
		1,03	8,63	2,04	15,26	-3,22	13,10
		-1,48	7,54	-1,38	12,30	-6,44	10,53
		-5,85	5,79	-4,28	10,54	-10,05	8,59

* Les concentrations sont exprimées en % molaire dans le binaire eau-anhydride perchlorique.

Tableau II (suite)

58,71 %		63,04 %		66,75 %		72,02 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
15,77	41,80	7,53	20,94	11,87	41,09	14,87	40,07
12,50	34,55	4,90	25,81	8,03	24,64	10,00	20,06
9,55	29,46	1,08	21,64	5,55	28,72	7,77	34,11
6,64	24,73	-1,28	10,34	2,64	24,65	4,00	28,81
2,93	20,24	-4,28	15,50	-0,23	12,02	1,25	24,20
-1,19	16,59	-8,05	12,38	-3,27	17,59	-2,18	20,06
-6,22	12,39			-6,17	14,62	-6,27	15,80
				-9,10	12,39		
76,22 %		79,12 %		82,06 %		86,71 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
16,28	56,92	9,60	30,96	16,37	57,13	16,09	56,65
15,07	52,92	6,72	33,90	14,41	51,45	13,84	51,07
13,71	49,84	3,86	28,86	12,70	47,44	11,73	45,73
9,80	39,99	0,75	24,74	10,40	42,27	9,32	40,50
5,95	32,71	-2,49	20,19	7,88	36,91	7,10	35,62
1,90	26,11	-7,12	15,56	4,90	31,32	3,68	29,72
-1,81	20,85			0,90	25,16	-0,09	24,09
-6,10	16,19			-4,01	19,04	-5,11	17,99
				-7,59	15,23		
90,98 %		97,09 %		Cl ₂ O ₇		Cl ₂ O ₇	
t	P	t	P	t	P	t	P
15,21	53,85	16,27	54,90	16,03	47,09	11,71	38,17
14,21	52,14	9,26	38,30	13,77	41,64	5,70	28,28
11,65	45,04	5,25	31,21	10,86	36,77	2,48	23,56
8,08	38,87	0,89	23,85	6,83	29,95	-0,70	20,21
3,97	30,18	-3,02	19,48	3,96	25,99	-3,27	17,21
0,12	24,51	-6,25	16,54	0,41	21,68	-6,27	14,23
-4,95	18,21	-7,35	15,56			-9,25	12,34

Cl ₂ O ₇	
t	P
20,20	58,80
18,40	52,84

Tableau III

ISOTHERME 0°C

% mole Cl_2O_7	P_{HClO_4}	$P_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$	a_{HClO_4}	$a_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$	γ_{HClO_4}	$\gamma_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$
4	6,47	3,87	0,9549	0,1865	0,9999	4,6626
8	6,24	7,11	0,9258	0,3426	1,0063	4,2831
12	6,04	9,54	0,8961	0,4598	1,0183	3,8313
16	5,87	11,33	0,8709	0,5460	1,0368	3,4126
20	5,72	12,75	0,8487	0,6145	1,0608	3,0723
24	5,58	13,96	0,8279	0,6728	1,0893	2,8032
28	5,44	15,01	0,8071	0,7234	1,1210	2,5835
36	5,16	16,65	0,7655	0,8024	1,1962	2,2289
44	4,96	17,70	0,7359	0,8530	1,3141	1,9387
52	4,73	18,63	0,7018	0,8978	1,4620	1,7266
60	4,62	19,16	0,6855	0,9229	1,7136	1,5382
68	4,60	19,28	0,6825	0,9292	2,1328	1,3664
76	4,55	19,42	0,6751	0,9359	2,8128	1,2314
84	4,51	19,55	0,6691	0,9422	4,1821	1,1216
88	4,48	19,60	0,6647	0,9446	5,5390	1,0733
92	4,22	19,65	0,6261	0,9470	7,8264	1,0293
96	2,76	19,94	0,4095	0,9610	10,2370	1,0010
98	1,41	20,33	0,2092	0,9798	10,4600	0,9997

Tableau IV

ISOTHERME 15°C

% moles Cl_2O_7	P_{HClO_4}	$P_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$	a_{HClO_4}	$P_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$	γ_{HClO_4}	$\gamma_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$
4	15,69	9,51	0,9655	0,2109	1,0058	5,273
8	15,15	15,80	0,9323	0,3504	1,013	4,380
12	14,76	20,44	0,9083	0,4530	1,032	3,777
16	14,33	24,17	0,8818	0,5360	1,049	3,350
20	13,94	27,46	0,8578	0,6090	1,072	3,045
24	13,55	30,25	0,8338	0,6709	1,097	2,795
28	13,24	32,46	0,8147	0,7199	1,131	2,571
36	12,56	36,34	0,7729	0,8059	1,207	2,239
44	11,82	39,58	0,7274	0,8778	1,299	1,995
52	11,55	41,55	0,7107	0,9215	1,480	1,772
60	11,40	42,10	0,7015	0,9337	1,754	1,556
68	11,36	42,22	0,6991	0,9363	2,185	1,377
76	11,32	42,34	0,6966	0,9390	2,902	1,235
84	11,26	42,47	0,6929	0,9419	4,331	1,121
88	11,04	42,55	0,6794	0,9437	5,661	1,072
92	9,92	42,65	0,6105	0,9459	7,631	1,028
96	5,90	43,60	0,3631	0,9669	9,077	1,007
98	3,20	44,40	0,1969	0,9847	9,846	1,005

Tableau V

TENSIONS TOTALES EXPERIMENTALES*

2,98 %		11,35 %		12,61 %		19,90 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
25,75	113,54	25,55	116,81	12,56	61,18	25,20	112,62
24,23	104,88	23,16	101,39	9,26	52,24	21,75	95,28
22,04	94,38	20,69	91,73	6,63	46,58	17,00	76,46
19,21	81,66	17,36	77,83	3,87	40,15	13,73	65,07
15,52	68,96	14,16	66,36	1,21	34,93	10,96	57,24
11,80	59,50	10,20	57,06	-2,11	28,40	7,33	48,51
8,97	51,13	6,19	46,88	-5,25	23,82		
4,90	41,80	2,83	39,33	-8,30	19,06		

27 %		29,03 %		46,43 %		68,03 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
24,53	110,89	démixtion		démixtion		démixtion	
22,76	106,13	12,68	62,37	11,90	64,23	11,67	58,79
20,46	96,58	9,91	54,23	9,31	57,21	6,00	45,64
démixtion		6,45	46,89	5,95	45,35	2,54	38,75
18,20	85,41	3,78	39,42	2,83	38,48	-0,12	33,49
14,76	73,96	0,36	33,38	-0,43	32,01	-3,10	28,46
11,95	62,33	-1,57	29,83	-3,12	27,98		
8,46	51,65	-4,66	25,89	-6,46	23,70		
4,45	41,94	-7,90	21,31				

91,55 %		94,90 %	
t	P	t	P
-0,37	31,99	11,16	45,64
-0,97	31,00	8,03	37,56
-3,12	28,12	5,31	31,93
-5,06	23,21	1,36	24,00
-7,10	20,46	-1,61	18,55
-8,85	18,68	-4,50	15,13
		-7,50	11,75

* Les concentrations sont données en % molaire de HClO_4 .

Tableau VI

TENSIONS TOTALES EXPERIMENTALES*

D.T.But. Be		D.T.But. Be		13,0 %		27,6 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
27,34	44,18	22,86	36,78	27,84	42,55	26,61	37,79
24,38	40,87	20,36	32,44	25,41	40,04	24,28	33,76
23,24	37,54	17,79	28,63	21,48	33,46	21,48	28,34
20,85	34,21	15,07	25,73	17,78	28,42	18,85	26,03
17,26	28,63	12,32	22,10	14,32	23,76	15,67	22,33
13,77	23,80	7,92	18,05			12,69	18,57
10,27	19,73	5,09	15,46			9,68	16,25
		1,51	12,75			6,34	13,87
46,9 %		64,6 %		75,0 %		85,0 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
25,60	30,34	18,40	17,54	23,95	21,21	28,48	22,14
22,60	27,00	28,10	28,91	20,58	18,31	25,80	18,96
19,69	23,86	24,10	23,72	16,93	15,08	22,60	16,09
16,27	20,96	20,70	19,98	13,72	12,73	19,05	12,92
15,17	19,72	15,38	15,20	10,70	10,81	15,73	10,78
12,25	16,90	11,86	12,67	7,78	9,23	12,94	9,13
10,24	15,19	7,99	10,36			9,78	7,50
7,15	12,88						
3,82	10,87						
96 %		Monoéthérate		Monoéthérate			
t	P	t ^{pur}	P	t ^{pur}	P		
27,95	11,47	72,06	6,33	88,28	12,47		
24,71	8,80	84,12	9,63	82,39	9,05		
21,25	7,42	69,44	5,50	77,15	7,23		
17,09	5,72			71,56	6,20		
12,46	4,18			67,13	5,26		
				64,02	4,21		
				58,90	3,20		
				86,03	10,60		

* Les concentrations sont exprimées en % molaire de monoéthérate dans le binaire ditertiobutyl beryllium-ditertiobutyl beryllium monoéthérate.

Tableau VII

ISOTHERME 5°C

% mole	P _{totale}	P _{D.T.But.Be}	a _{D.T.But.Be}	a _{D.T.But.Be monoéthérate}	γ _{D.T.But.Be}	γ _{D.T.But.Be monoéthérate}
0						
4	15,00	14,97	0,9740		1,0146	
8	14,70	14,66	0,9538	0,246	1,0367	3,08
12	14,40	14,34	0,9330	0,317	1,0602	2,64
16	14,05	13,98	0,9096	0,376	1,0828	2,35
20	13,70	13,62	0,8861	0,432	1,1077	2,16
24	13,35	13,26	0,8627	0,468	1,1351	1,95
28	13,00	12,91	0,8399	0,510	1,1666	1,82
32	12,60	12,50	0,8133	0,547	1,1960	1,71
36	12,15	12,05	0,7840	0,572	1,2250	1,59
40	11,85	11,74	0,7630	0,612	1,2730	1,53
44	11,50	11,39	0,7475	0,638	1,3348	1,45
48	11,10	10,98	0,7208	0,662	1,3861	1,38
52	10,60	10,48	0,6948	0,692	1,4475	1,33
56	10,15	10,02	0,6681	0,706	1,5184	1,26
60	9,75	9,62	0,6421	0,732	1,6052	1,22
64	9,25	9,11	0,6089	0,755	1,6913	1,18
68	8,70	9,56	0,5731	0,782	1,7909	1,15
72	8,10	7,96	0,5309	0,806	1,8960	1,12
76	7,55	7,41	0,4853	0,828	2,0220	1,09
80	6,85	6,70	0,4359	0,848	2,1796	1,06
84	6,05	5,90	0,3839	0,874	2,3991	1,04
88	5,10	4,95	0,3220	0,898	2,6838	1,02
92	3,95	3,79	0,2466	0,930	3,0823	1,01
96	2,55	2,49	0,1620	0,964	4,0500	1,004
100						

Tableau VIII

ISOTHERME 25°C

% mole	P _{totale}	P _{D.T.But.Be}	a _{D.T.But.Be}	a _{D.T.But.Be} monoéthérate	Y _{D.T.But.Be}	Y _{D.T.But.Be} monoéthérate
0						
4	8,20	7,62	0,9252		1,0171	
8	12,70	12,14	0,9541	0,244	1,0371	3,052
12	15,90	15,35	0,9323	0,316	1,0589	2,631
16	18,25	17,71	0,9077	0,366	1,0807	2,290
20	19,10	19,58	0,8840	0,416	1,1050	2,082
24	21,60	21,19	0,8602	0,460	1,1319	1,919
28	23,05	22,55	0,8366	0,503	1,1620	1,797
32	24,30	23,81	0,8131	0,542	1,1958	1,696
36	25,45	24,97	0,7869	0,579	1,2296	1,609
40	26,58	26,11	0,7609	0,612	1,2683	1,530
44	27,70	27,25	0,7364	0,643	1,3151	1,461
48	28,75	28,31	0,7117	0,670	1,3687	1,396
52	29,75	29,33	0,6869	0,696	1,4312	1,337
56	30,75	30,35	0,6612	0,719	1,5028	1,285
60	31,75	31,36	0,6338	0,744	1,5846	1,240
64	32,80	32,43	0,6059	0,767	1,6831	1,198
68	33,80	33,51	0,5777	0,786	1,8055	1,156
72	34,80	34,48	0,5471	0,806	1,9543	1,121
76	35,75	35,45	0,5141	0,823	2,1425	1,090
80	36,70	36,43	0,4751	0,850	2,3756	1,063
84	37,65	37,42	0,4299	0,874	2,6874	1,041
88	38,60	38,40	0,3724	0,899	3,1040	1,022
92	39,48	39,32	0,2945	0,929	3,6823	1,01
96	40,34	40,24	0,1849	0,963	4,6226	1,003
100						

Tableau IX

TENSIONS TOTALES EXPERIMENTALES*

8,6 %		20,8 %		30,0 %		41,2 %	
t	P	t	P	t	P	t	P
9,12	59,75	9,01	90,65	9,60	146,46	8,61	167,27
5,90	47,33	5,88	81,92	7,92	135,86	6,33	153,61
4,41	42,79	2,98	73,63	5,83	121,64	2,30	132,14
0,76	36,06	0,36	65,29	3,05	106,37	-0,18	117,45
-1,13	30,09	-1,92	59,43			-2,83	105,72
-3,23	26,31	-4,46	52,57			-5,32	94,23
-5,71	21,97	-8,1	48,67			-7,51	85,13
-7,21	10,09	-9,99	40,90				

51,6 %		69,5 %		81,2 %	
t	P	t	P	t	P
7,89	188,07	8,42	216,16	7,87	243,64
5,29	172,67	5,83	194,56	5,99	224,73
2,98	159,13	2,26	173,58	3,10	202,91
0,41	143,44	0,16	159,59	1,10	182,95
-2,22	128,50	-2,82	142,15	-0,88	166,36
-4,96	113,19	-6,01	119,71	-1,78	156,51
-7,75	100,00	-8,50	108,08	-4,02	137,79
				-6,02	124,98

* Les concentrations sont exprimées en % molaire d'éther dans le binaire ditertiobutyl béryllium monoéthérate-éther.

Tableau X

ISOTHERME -10°C

% mole	P totale	a éther	a monoéthérate	γ éther	γ monoéthérate
0					
4	8,8	0,07836	0,960	1,9590	1,0002
8	17,5	0,1558	0,920	1,9479	1,0003
12	25,8	0,2297	0,880	1,9145	1,0004
16	33,9	0,3019	0,840	1,8867	1,0007
20	41,5	0,3713	0,800	1,8566	1,0010
24	49,0	0,4363	0,761	1,8180	1,0016
28	56,0	0,4987	0,721	1,7809	1,0022
32	62,5	0,5565	0,702	1,7392	1,033
36	68,8	0,6126	0,669	1,7018	1,046
40	74,6	0,6643	0,638	1,6607	1,063
44	79,9	0,7115	0,606	1,6170	1,083
48	84,7	0,7542	0,579	1,5713	1,113
52	89,0	0,7925	0,550	1,5241	1,147
56	92,5	0,8237	0,523	1,4709	1,189
60	95,8	0,8531	0,498	1,4218	1,246
64	98,8	0,8798	0,472	1,3747	1,310
68	101,3	0,9020	0,450	1,3265	1,408
72	103,5	0,9216	0,427	1,2801	1,426
76	105,4	0,9386	0,401	1,2349	1,673
80	107,3	0,9555	0,380	1,1943	1,903
84	108,9	0,9697	0,347	1,1544	2,168
88	109,8	0,9777	0,338	1,1111	2,819
92	110,7	0,9857		1,0715	
96	111,4	0,9919		1,0333	
100					

Tableau XI

ISOTHERME 5°C

% mole	P totale	a _{éther}	a _{monoéthérate}	γ _{éther}	γ _{monéthérate}
0					
4	21,5	0,0949	0,963	2,3720	1,003
8	39,9	0,1760	0,925	2,2010	1,006
12	55,8	0,2462	0,890	2,0521	1,012
16	71,3	0,3147	0,858	1,9666	1,021
20	84,9	0,3747	0,824	1,8733	1,030
24	98,3	0,4338	0,792	1,8075	1,042
28	110,2	0,4863	0,752	1,7638	1,054
32	121,3	0,5353	0,728	1,6728	1,073
36	133,0	0,5869	0,696	1,6304	1,087
40	144,4	0,6372	0,665	1,5931	1,108
44	153,9	0,6792	0,633	1,5436	1,131
48	162,6	0,7176	0,604	1,4949	1,162
52	171,0	0,7546	0,574	1,4512	1,197
56	178,6	0,7882	0,546	1,4075	1,240
60	185,2	0,8173	0,517	1,3621	1,292
64	191,2	0,8438	0,490	1,3184	1,360
68	196,7	0,8680	0,463	1,2765	1,446
72	202,0	0,8914	0,434	1,2381	1,550
76	206,0	0,9131	0,403	1,2014	1,681
80	211,3	0,9325	0,377	1,1656	1,884
84	215,5	0,9510	0,334	1,1321	2,001
88	218,9	0,9660	0,295	1,0977	2,458
92	222,0	0,9797		1,0649	
96	224,5	0,9907		1,0320	
100					

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

METHODE DE CALCUL AUTOMATIQUE
DES TENSIONS PARTIELLES DE VAPEUR D'UNE SOLUTION BINAIRE
A PARTIR DE L'ISOTHERME DES TENSIONS TOTALES

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CASADEVALL

